



Isabel Amaral Couto

Mestrado Integrado em Engenharia Física

Método para deteção de 2,4,6-TCA por contaminação de gases halogenados de uma superfície emissora de iões positivos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Orlando Teodoro, Professor associado,
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Júri:

Presidente: Prof. Doutor José Casquilho
Arguente: Prof. Doutor José Paulo dos Santos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2013

Método para deteção de 2,4,6-TCA por contaminação de gases halogenados de uma superfície emissora de iões positivos

A Faculdade de Ciencias e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Professor Orlando Teodoro, à minha família, amigos e namorado, Pedro Oliveira

Agradeço aos meus colegas de laboratório, em especial ao Adério dos Santos pelo apoio na implementação do programa para controlo da fonte de tensão

Agradeço ao João Santos pela ajuda nas simulações dos campos eléctricos e ao Tiago Batista pelo apoio na manutenção do sistema de vácuo

Agradeço ao Nenad Bundaleski por toda a ajuda e orientação para a realização deste trabalho, tal como ao Alexander

Agradeço ao Faustino e ao Eduardo Jobling pela ajuda prestada na maquinação e soldadura de peças



Irreplaceable.

Resumo

A contaminação do vinho que produz cheiro a “mofo” é um problema que afeta a indústria corticeira. O principal agente contaminante é 2,4,6-TCA que, em solução alcoólica, o limiar de deteção humana é da ordem de 5 ng/L. As características da rolha de cortiça tornam difícil a sua descontaminação e os métodos de deteção disponíveis atualmente não permitem a aplicação na indústria.

Neste trabalho, é explorada a deteção de gases halogenados pela formação de uma dupla camada na superfície de um emissor de iões alcalinos. Os iões alcalinos são emitidos por ionização superficial. A corrente iónica alcalina em vácuo segue, nas condições experimentais, a lei de Child-Langmuir e a função de trabalho é calculada num determinado intervalo de temperatura pela equação de Saha-Langmuir.

Embora os resultados tenham tido um sucesso limitado, verificou-se que a introdução de clorofórmio (como exemplo de gás halogenado) produziu um aumento da corrente iónica que depende da temperatura e da pressão. A recuperação da corrente foi feita ao aquecer o emissor até cerca de 1200K durante alguns minutos. O campo eléctrico de extração que foi aplicado variou entre 30V/cm e 135V/cm em regime contínuo e a temperatura variou entre 800K e 1200K.

Palavras chave: 2,4,6-TCA, emissor de iões alcalinos, ionização superficial, camada dupla, Child-Langmuir, Saha-Langmuir

Abstract

Wine contamination from cork taint is a problem that affects cork industry. The main contamination agent is 2,4,6-TCA which, in alcoholic solution, has a detection limit for men of about 5 ng/l. Cork characteristics prevents its decontamination and actual available detection methods don't allow industrial application.

On this work, halogenated gases detection through the formation of a double layer at the surface of an alkali ion emitter is studied. The alkali ions are emitted by surface ionization. The alkali ion current in vacuum follows, under the experimental conditions, Child-Langmuir law and work function is calculated in a specific temperature range by Saha-Langmuir equation.

Although the results had a limited success, the introduction of chloroform (as an example of halogenated gas) produced an increase on the ionic current, which depends of the temperature and pressure. Current recovery was achieved by heating the surface to 1200K for some minutes. The extraction field applied was from 30V/cm to 135V/cm on dc regime and temperature was between 800K and 1200K.

Keywords: 2,4,6-TCA, alkali ion emission, surface ionization, double layer, Child-Langmuir, Saha-Langmuir

Índice

Capítulo 1-	Introdução	1
Capítulo 2-	O vinho e a cortiça	3
2.1	Compostos fenólicos	3
2.1.1	Flavonóides	3
	Antocianinas	3
2.2	Micro-oxigenação	4
2.3	Rolhas de cortiça	5
Capítulo 3-	Contaminação de tricloroanisol	7
3.1	Halofenóis e haloanisóis	7
3.2	Mecanismo biológico	8
3.3	Fontes de contaminação	9
Capítulo 4-	Métodos de deteção	10
4.1	Cromatografia gasosa	10
4.1.1	Eluição	10
4.1.2	Cromatografia gasosa	10
4.1.3	Temperatura	11
4.1.4	Detetor de ionização em chama (FID)	11
4.2	Deteção de TCA por cromatografia gasosa	11
4.2.1	GC-MS (7)	11
4.2.2	SPE+GC+MS (1)	13
4.2.3	SPME	14
4.2.4	SDME-IMS (13)	16
4.3	Deteção de compostos orgânicos por reação de transferência de protões	16
4.4	Deteção de gases halogenados com detectores de fugas (14)	17
4.4.1	Descarga de corona	18
4.4.2	Díodo de iões alcalinos	18
Capítulo 5-	Determinação da pressão de vapor do 2,4,6-TCA e ponto triplo	21
5.1	Introdução teórica	21
5.1.1	Regra de fases de Gibbs	21
5.1.2	Potenciais químicos	22
5.1.3	Equação de Clausius-Claperyon	22
5.1.4	Transição fase condensada – fase gasosa	23
5.2	Montagem experimental	26
5.3	Procedimento experimental:	27
5.4	Resultados e discussão	27

Capítulo 6-	Estudo da emissão iónica	33
6.1	Fundamentos teóricos	35
6.1.1	Lei de Child-Langmuir	35
6.1.2	Equação de Saha-Langmuir	37
6.1.3	Ionização em superfície	38
6.1.4	Adsorção de Stern e Isotérmica de Langmuir	40
6.2	Material	42
.Montagem experimental		43
6.2.1	1ª montagem	43
6.2.2	2ª montagem	43
6.2.3	Montagem final	45
6.3	Procedimento experimental	49
6.3.1	Emissões limpas	49
6.3.2	Emissões com gases halogenados	50
6.4	Resultados e análise	50
6.4.1	Emissões iónicas	51
6.4.2	Emissão com admissão de gás	58
Capítulo 7-	Conclusão	63
Capítulo 8-	Bibliografia	64

Índice de figuras

Figura 1.1: Roda dos aromas do vinho.....	1
Figura 1.2: Manufactura de rolhas de cortiça. Imagens retiradas das referências () (à esquerda) e () (à direita).....	2
Figura 2.1: Estrutura básica das antocianinas. . Radicais: R é um grupo OH ou H e R1 e R2 são açúcares ou H.....	3
Figura 3.1: O triclorofenol (à esquerda) é transformado em tricloroanisol (à direita) por biometilação através da enzima O-Metiltransferase	8
Figura 3.2: Trichoderma longibrachium. Das 104 estirpes de trichoderma, a maioria é inofensiva e são bastante utilizadas devido à capacidade de combater outros microrganismos patogénicos e colonizar eficiente o meio, sendo benéficas para o sistema imunitário de várias plantas. No entanto, algumas estirpes como a trichoderma longibrachium, resistente a anti fúngicos e são agentes patogénicos (31).	8
Figura 3.3: Diferentes fases da produção das rolhas de cortiça; desde a recolha da matéria prima até à manufatura do produto final.	9
Figura 4.1: : Na eluição, o eluente atravessa a fase estacionária cada componente, os eluatos, atravessam-na em tempos diferentes, decompondo a amostra inicial.....	10
Figura 4.2: Esquema de um cromatograma. Os picos correspondem à presença de um determinado componente da amostra. Cada componente tem um tempo de retenção característico (que depende das condições experimentais e da fase estacionária) a partir do qual é identificado.	10
Figura 4.3: : Esquema de cromatografia gasosa com detetor FID. Adaptado de ETS Laboratories	11
Figura 4.4: Espetros de massa sem etapa de purificação (em cima, A) e com etapa de purificação (em baixo, B) (1).....	13
Figura 4.5: À esquerda espectro de identificação de TCA (3ng/L). À direita, espectro de identificação de TBA (7ng/L).....	14
Figura 4.6: Efeito de matriz: o pico 1 (TCA) torna-se progressivamente mais pequeno relativamente ao pico 2 (TCT, pico de referência). Da esquerda para direita, o espectro é da análise de uma rolha/40mL, 10 rolhas/400mL e 50 rolhas/2000mL.....	15
Figura 4.7: À esquerda, aparelho de PTR com TOF e lentes. À direita, aparelho PTR com espectrómetro de massa.....	17
Figura 4.8: Evolução do limite de deteção de compostos orgânicos com o tempo usando a técnica PRT-MS/TOF.....	17
Figura 5.1: Esquema de montagem para a determinação da pressão de vapor do 2,4,6-TCA. B1 bomba rotatória; B2 bomba turbomolecular; V1 válvula de gaveta; V2, V3 válvula de agulha; M1 Baratrão 1torr; R1 recipiente com 2,4,6-TCA; Recipiente com a amostra de 2,4,6-TCA;.....	26
Figura 5.2: Ensaio de subida de pressão	27
Figura 5.3: Subida de pressão de 2,4,6-TCA em função do tempo a 25°C (linha com triângulos pretos) e a 18°C (linha azul e linha com círculos)	27
Figura 5.4: : Em cima, curvas de pressão a 18°C e respetivos declives. Em baixo, curva de pressão a 25°C.....	28
Figura 5.5: : Pressão do 2,4,6-TCA em função do tempo a 18°C (linha a azul e branca) e a 25°C (linha preta). Os patamares indicam equilíbrio termodinâmico de onde é retirado o valor da pressão de vapor, cujos intervalos estão indicado pelas setas.	28
Figura 5.6: Diagrama de fases do 2,4,6-TCA e estimativa do ponto triplo.	29
Figura 5.7: Dependência linear do logaritmo da pressão com o inverso da temperatura das curvas de sublimação e evaporação. A interseção das retas indica o valor de pressão e temperatura do ponto triplo.	30
Figura 6.1: : Esquema da montagem experimental da referência (26).....	33
Figura 6.2 Evolução da corrente iónica com o tempo. (26).....	34
Figura 6.3: : Reta do logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura para vários gases adsorvidos na superfície: linha tracejada – emissão “limpa”, 1-oxigénio, 2-cloro 3-freon 4- fluór (26) 34	

Figura 6.4: : Esquema da emissão de íons. A representa o amperímetro que lê a corrente e está ligado à rede; d é a distância entre a rede e superfície emissora.	35
Figura 6.5: Simulação dos campos elétricos. Em cima à esquerda, representação tridimensional do emissor e gaiola de Faraday. As diferentes cores representam potenciais diferentes (verde: potencial de extração=100V), azul: potencial da gaiola e castanho, 0V). Em cima à direita, corte 2D com a trajetória dos íons de sódio para 100V de extração (velocidade inicial nula). Em baixo, linhas equipotenciais para 100V de extração. O tubo de gás não está representado e a sua influência não é considerada.	37
Figura 6.6: : Curvas de potencial da interação de partículas carregadas (P^+) e partículas neutras (P), com uma superfície, onde x representa a distância das partículas à superfície do corpo sólido, x_p é a distância de equilíbrio e E_0 e E_i são energias de desorção das partículas neutras e carregadas, respetivamente. Adaptado da referência (23)	39
Figura 6.7: Dependência característica do grau de ionização α em função da temperatura, em estado estacionário. Na curva 1, o calor de desorção dos íons é maior do que das partículas neutras e na curva 2, verifica-se a relação contrária. T_0 é o limiar de temperatura a partir da qual, para a curva 2, ocorre ionização superficial ou, para a curva 1, o grau de ionização decresce com a temperatura. Adaptado da referencia (23).....	39
Figura 6.8: Efeito do potencial de ionização de uma partícula quando se aproxima da superfície de um metal. V é a função de trabalho do metal. A energia de ionização de valor discreto Ψ torna-se numa distribuição $\Psi(x)$ quando se aproxima e o valor médio desloca-se relativamente ao valor discreto (21). 40	
Figura 6.9: Potencial em função à distância da superfície do corpo sólido. Na camada de Stern, o potencial cai linearmente, a partir da qual, o potencial decresce exponencialmente (camada difusa) Adaptado de (33).....	41
Figura 6.10: Adsorção de Stern, camada dupla até à linha tracejada (32).....	41
Figura 6.11: Esquema do emissor Spectra-Mat 600. Todas as unidades encontram-se em polegadas.....	42
Figura 6.12: À esquerda, primeiro esquema de montagem com o emissor a baixo potencial positivo, rede com elevado potencial de extração negativos e eletrómetro ligado à terra. À direita, segundo esquema de montagem com emissor e eletrómetro em elevado potencial de extração negativo.	43
Figura 6.13: Corrente de emissão em função da temperatura (curva de histerese). As fugas de corrente entre a cerâmica suja do emissor e a chapa metálica que suporta o emissor é suficientemente grande para interferir na leitura da corrente de emissão.	44
Figura 6.14: À esquerda, esquema de montagem final. O potencial de extração repulsivo, aplicado no emissor. A corrente iónica é coletada por uma gaiola de Faraday à qual o eletrómetro está ligado. À direita, gaiola de Faraday com cerâmicas para isolar do escudo e parafuso para estabelecer a ligação com a gaiola.	45
Figura 6.15: Esquema de montagem dentro da câmara com a flange, gaiola de Faraday soldada, emissor e cerâmicas. Os feedthroughs foram comprados à Kurt J. Lesker: thermocouple feedthrough type K mini-plug, dois SHV-5 feedthrough, SHV-20 feedthrough e multi-pin threaded feedthrough (4pins, 23A, 700V). Os suportes da montagem experimental e a gaiola de Faraday foram maquinados em chapas de aço inoxidável	45
Figura 6.16: : Válvula original do saco Calibond usado.....	46
Figura 6.17: Esquema de montagem da linha de gás. V1 válvula de gaveta; V6 válvula de agulha; S1 seringa de 5ml; S2 seringa de 30ml; Penning; Piranni; Saco Calibond 1L; tubo de teflon	46
Figura 6.18: : Esquema de montagem de geração de rampa controlada por computador e leitura da corrente. A insuficiente diferença de impedâncias entre a saída analógica do eletrómetro (10k Ω) e a entrada da DAQ levou à implementação de um seguidor de tensão (efeito de carga). A fonte de tensão utilizada foi Turbly Thandart Instruments que gera tensões até 10V e correntes até 20A e o eletrómetro Keithley 617.....	48
Figura 6.19: Esquema de montagem experimental da linha de gás. V1-válvula de gaveta; V5-válvula de agulha; V4,V6-válvulas on/off; V2 e V3-válvulas de ajuste fino; M1-penning; M2-Bourdon; R1-reservatório de azoto; R2-reservatório da amostra; S1-seringa 5ml	49
Figura 6.20: Esquema de montagem dos aparelhos de medida usados para o estudo do efeito de gases na corrente iónica. De cima para baixo e da esquerda para a direita, como indicado na figura, eletrómetro Keithley 617, um multímetro Fluke 175, registador Yokogawa 3021, fonte de corrente VG Electrovac 240	

(gera correntes até 20A) e fonte de alta tensão Wallis V.C.S 103/3 (gera tensões até 10kV com 3mA no máximo).....	49
Figura 6.21: Temperatura do emissor em função da potencia de aquecimento aplicada.....	50
Figura 6.22: Temperatura do emissor em função da tensão de aquecimento. A relação entre a tensão e a temperatura daqui extraída foi utilizada para estimar a temperatura quando apenas se tem acesso à tensão de aquecimento aplicada ao filamento.....	51
Figura 6.23: Curvas de corrente iónica em função da temperatura. Cada curva tem um potencial de extração diferente, mostrado no canto superior direito da ilustração.	52
Figura 6.24: Lei de Child-Langmuir: os pontos representam as correntes de saturação a diferentes potenciais de extração. A linha preta é o ajuste linear dos pontos obtidos experimentalmente e a linha azul a reta calculada da lei de Langmuir-Child para a massa do Na.....	52
Figura 6.25: Logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura. Potencial de extração, 150V. Este gráfico mostra o comportamento típico que se observa para as restantes curvas a potências de extração entre 50V e 200V	54
Figura 6.26: : Corrente em função da temperatura, detalhe para temperaturas baixas, evidenciado que a curva a 200V comporta-se de forma diferente pois a sua aquisição foi mais rápida (aumento da tensão de aquecimento por segundo)	55
Figura 6.27: Curva de histerese com um potencial de extração de 200V. Os pontos a cheio representam a curva com aumento de temperatura e os pontos brancos a diminuição de temperatura	57
Figura 6.28: Logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura da curva de histerese.	57
Figura 6.29: Evolução da corrente no tempo com a admissão de clorofórmio puro a cerca de $1 \times 10 - 3\text{mbar}$ a $3 \times 10 - 3\text{mbar}$	58
Figura 6.30: : Evolução da corrente no tempo com a admissão de clorofórmio puro a cerca de $1 \times 10 - 2\text{mbar}$	59
Figura 6.31: : Evolução da corrente no tempo com a admissão de clorofórmio puro a cerca de $1 \times 10 - 4\text{mbar}$	60
Figura 6.32: Evolução da corrente com a introdução de 10% de diclorometano em azoto para uma pressão superior a $1 \times 10 - 2\text{mbar}$	61

Índice de tabelas

<i>Tabela 3.1: Limiar da detecção humana de vários compostos em solução alcoólica (6).....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 4.1 Quantificação de 2,4,6-TCA nas amostras de vinho testadas (7).....</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 5.1: Pressão de vapor do 2,4,6-TCA a 18°C e 25°C.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 5.2: Pressões e temperaturas para as várias transições de fase. a:valores obtidos experimentalmente. Todos os outros valores foram retirados da referência (17).....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 5.3: Entalpia e entropia de sublimação, evaporação e fusão do 2,4,6-TCA.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 5.4: Ponto triplo e constantes a e b da equação de Van-der-Walls do 2,4,6-TCA.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 5.5: Energia de ligação por mole de célula da fase sólida e da fase líquida do 2,4,6-TCA.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 6.1: Corrente de saturação e respetivo potencial de extração.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 6.2 : Declive da reta da lei de Child-Langmuir para diferentes elementos utilizando a equação (6.42). O erro percentual é relativo à diferença entre o declive obtido e o declive usando as respetivas massas.</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 6.3: Função de trabalho calculada pela equação 6.23 e correspondentes potenciais de extração</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 6.5: Aumento da corrente iónica com a introdução de clorofórmio não diluído, a 865K.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 6.6: Variação da função de trabalho (ou da variação da diferença entre função de trabalho e potencial de ionização) com a introdução dos vários gases (26).....</i>	<i>62</i>

Índice de símbolos

C	Número de substâncias
P	Número de fases
F	Número de graus de liberdade
G	Energia livre de Gibbs
H ,	Entropia
T	Temperatura
S	Entropia
U	Energia interna
p	Pressão
V	Volume
μ_i	Potencial químico
ζ	Factor de compressibilidade
b ,	Co-volume
z	Número de coordenação
A	Energia de Helmholtz
w_{AA}	Energia de ligação
ϕ	Potencial eléctrico
ρ	Densidade de carga espacial
ϵ_0	Constante de permissividade no vácuo
J	Densidade de corrente
Q	Carga eléctrica
m	Massa
v	Velocidade
n_i	Fluxo de partículas no estado i
g_i	Degenerescência do estado i
ϵ_i	Energia dos estagos de degenerescência i
λ	Comprimento de Broglie térmico
k	Constante de Boltzman
G	Peso estatístico
E_i	Energia de desorção da partícula i
D_0	Constantes
C	Concentração
θ	Cobertura
V_0	Potencial da superfície do corpo sólido
V_d	Potencial no plano de Stern
d	Distância entre a superfície do sólido e o plano de Stern
σ_d^*	Densidade e carga
ϵ_d	Permitividade que corresponde ao produto da permitividade no vácuo e a permitividade de Stern
I	Corrente
I_{sat}	Corrente de saturação
Ψ	Potencial de ionização
W	Função de trabalho

Portugal é o maior produtor mundial de cortiça (51%) e a sua indústria, que produz maioritariamente rolhas de cortiça, emprega mais de vinte mil pessoas, sendo por isso de grande importância económica e social. (2). A indústria rolheira dispõe de vários métodos de tratamento das rolhas, seja pela eliminação das causas da contaminação por métodos de esterilização ou desodorizando as rolhas, isto é, reduzindo os níveis de TCA presentes.

Os métodos de desodorização consistem no aquecimento da rolha evaporando total ou parcialmente as substâncias responsáveis pelos odores, lavagem com solventes ou contacto com vapores. No entanto, estes métodos são pouco eficazes devido às propriedades da cortiça como a fraca adsorção de líquidos e vapores apenas permitindo uma ação superficial. Além disso, a má condutividade térmica dificulta o aquecimento da rolha podendo conduzir à sua deterioração e os elevados custos de alguns métodos que inviabilizam a sua aplicação industrial (2).



Figura 1.2: Manufatura de rolhas de cortiça. Imagens retiradas das referências (1) (à esquerda) e (2) (à direita)

A esterilização das rolhas de cortiça pode ser feita através de processos químicos ou por radiação. Os processos químicos são limitados visto que a cortiça é razoavelmente impermeável a líquidos. A irradiação da rolha elimina os microrganismos, mas atua apenas superficialmente. Ademais, dificilmente elimina o TCA já existente nas rolhas, podendo até mesmo danificá-las. (2) O revestimento da rolha com polímeros é outra opção do tratamento de rolhas. Uma das desvantagens será a contaminação do vinho com as substâncias adicionadas às rolhas.

Existem vários métodos de deteção de TCA nos vinhos e nas rolhas de cortiça, normalmente métodos de análise química de extração associados à cromatografia gasosa. (2) Neste trabalho pretende-se explorar um novo método de deteção, com base na estimulação da corrente iónica positiva de iões alcalinos por gases halogenados. Os gases halogenados criam uma dupla camada na superfície de um emissor alcalino, o que, aumentando a função de trabalho, aumenta a corrente iónica. As condições experimentais de temperatura, tensão de extração, polarização e pressão de admissão do gás foram estudadas.

Foram realizados três estudos: determinação da pressão de vapor e do ponto triplo do 2,4,6-TCA, estudo da corrente iónica positiva em vácuo e estudo da corrente iónica positiva com admissão de gás. O ponto triplo foi calculado com base nos valores experimentais da pressão de vapor e outros valores de transição de fase encontrados na literatura, com recurso a aproximação de gases ideais.

A lei de Child-Langmuir e a equação de Saha-Langmuir, dentro de certos parâmetros, foram experimentalmente verificadas no emissor de iões.

Verificou-se que a estimulação de corrente para gases clorados (clorofórmio) ocorreu, mas, nas condições experimentais, não foi possível atingir nenhum nível de deteção interessante para a detecção de TCA.

Capítulo 2- O vinho e a cortiça

O vinho é uma bebida complexa, composta por vários tipos de sabores e aromas, proporcionando diferentes sensações ao consumidor que evoluem no vinho durante as recombinações químicas que ocorrem durante o processo de amadurecimento. O vinho é composto por vários compostos fenólicos divididos em flavonoides e não flavonoides, dos quais apenas os flavonoides serão aqui referidos.

2.1 Compostos fenólicos

O fenol, ou ácido carbólico, é um composto orgânico cuja estrutura é um anel de benzeno com um radical hidroxilo (-OH). Os fenóis de baixa massa molecular conferem ao vinho algumas das suas fragrâncias (3).

2.1.1 Flavonóides

Flavonoides (antigamente denominado como vitamina P) são polifenóis constituídos por três anéis de benzeno e por grupos hidróxilo. São classificados como metabólitos secundários, isto é, compostos orgânicos que estão envolvidos indiretamente no normal crescimento, desenvolvimento e reprodução de um organismo. A sua inexistência não leva à morte imediata mas pode dar origem, a longo prazo, a inaptações do organismo à sobrevivência ou reprodução.

Os flavonoides têm várias funções biológicas: pigmentação, proteção contra radiação solar, regulador fisiológico, inibidores de ciclos celulares e mecanismo de defesa. Alguns metabólitos secundários das plantas são compostos tóxicos conhecidos como a morfina ou benéficos como o resveratrol. Fatores ambientais como a exposição das uvas ao sol aumenta a concentração de flavonoides.

Os flavonoides são divididos em cinco grandes grupos: *flavonol*, *flavonas*, *antocianidas*, *isoflavonoides* e *neoflavonóides*.

Antocianinas

As antocianinas são responsáveis pela pigmentação de várias plantas, frutos e flores vermelho-alaranjado, vermelho vivo, azul e roxo, que depende do pH (quanto mais alcalino, mais amarelo). Têm como função proteger contra radiação UV e evitam a produção de radicais livres. A coloração das uvas roxas, e conseqüente vinho tinto, tem origem nas antocianinas presentes. As várias antocianinas diferenciam-se pelos seus radicais que podem ser grupos metóxilo (-O-CH₃), hidroxilo (-OH) ou um átomo de hidrogénio e subdividem-se em 7 grupos: antocianida, cianidina, delphinidina, malvidina, pelargonidina, peonidina e petunidina. As modificações de cor dos vinhos durante o processo de envelhecimento devem-se a alterações das antocianinas ao longo deste processo, isto é, as reações que ocorrem com outros compostos do vinho. (4)

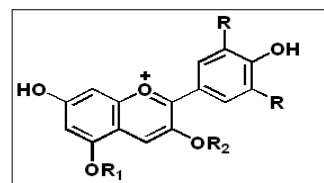


Figura 2.1: Estrutura básica das antocianinas. . Radicais: R é um grupo OH ou H e R1 e R2 são açúcares ou H.

Taninos

Os taninos são polifenóis que têm como função proteger a planta contra herbívoros ou outro tipo de predadores. Quando a célula vegetal é quebrada, os taninos são libertados causando sensações de adstringência e amargura. O termo tanino é antigo, de origem germânica, e refere-se ao uso dos taninos da madeira dos carvalhos para transformar peles de animais em couro. A sua definição e classificação não é por isso

clara. Há subgrupos de flavonoides que são taninos, mas a maior parte dos flavonoides não é classificada como tanino.

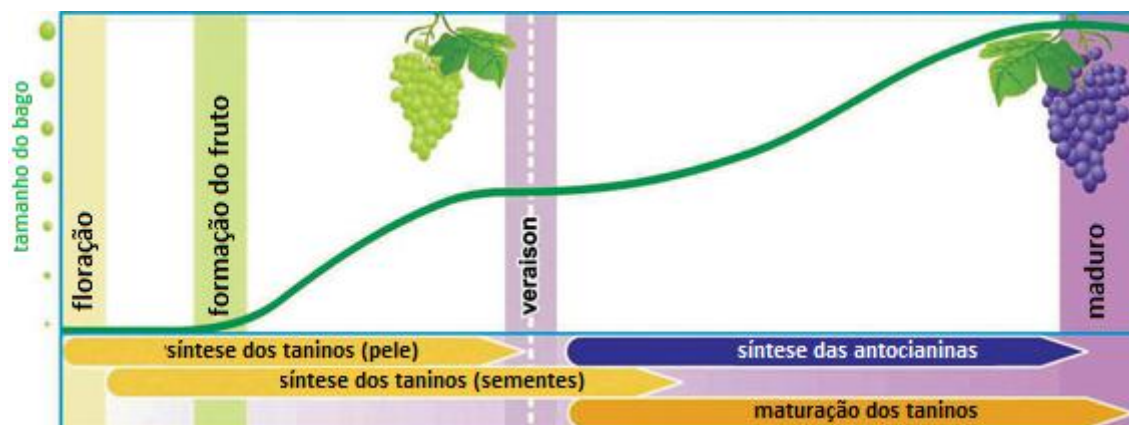


Figura 2.2 : Evolução dos compostos fenólicos das uvas, desde a flor da videira até à uva madura. Imagem adaptada da referência (5)

Os taninos dividem-se em dois grupos: hidrolisáveis e condensados ou protoantocianidas. Os taninos encontram-se maioritariamente nos vacúolos das células vegetais ou na superfície cerosa das plantas.

As protoantocianidas são uma classe de flavonol que se encontram nas sementes, casca e folhas da uva. Estão relacionadas principalmente com a sensação tátil, não de paladar, sendo responsáveis pela sensação de adstringência, ao ligar-se às proteínas da saliva precipitando-as, o que diminui a lubrificação entre as superfícies do interior da boca. Desta forma, os taninos funcionam como mecanismo de defesa contra predadores, evitando que da planta ou do fruto se alimentem. Os taninos hidrolisáveis encontram-se na polpa da uva e nos barris de madeira, razão pela qual se envelhecem os vinhos neste tipo de barris e estão relacionados com sabor amargo de alguns vinhos.

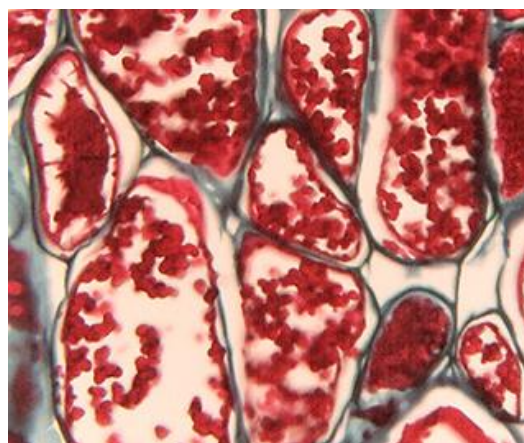


Figura 2.3: célula com taninos da planta *clusia* (pontos vermelhos). As células foram desidratadas com água, tornando mais evidente as paredes dos taninos (28)

O vinho tinto tem um maior conteúdo de taninos do que o vinho branco. Quando o vinho é devidamente envelhecido, os taninos “amadurecem” e a sensação de adstringência é substituída por uma sensação de suavidade, dando corpo ao vinho. O processo de amadurecimento dos taninos está relacionado com a microoxigenação do vinho; pequenas quantidades de oxigénio entram em contacto com o vinho, ligando-se aos taninos e aumentando o tamanho da sua cadeia. Quando a cadeia atinge um determinado tamanho, deixa de ser solúvel e perde a capacidade de reagir com proteínas. O resultado é a dita suavidade característica dos vinhos de guarda. A utilização de rolhas de cortiça é fundamental para que ocorra microoxigenação de forma correta.

2.2 Micro-oxigenação

Como os pigmentos do vinho são compostos fenólicos, a microoxigenação durante o envelhecimento do vinho tem um papel fundamental na modificação da cor. A introdução de oxigénio dá-se em vários estágios da produção do vinho, alguns deles incontornáveis como durante o arrefecimento e o engarrafamento (5).

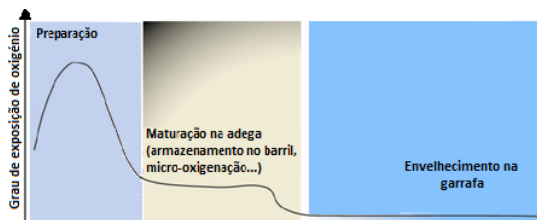


Figura 2.4 Grau de exposição do oxigénio durante as várias fases de produção do vinho. Após o engarrafamento, é necessário que haja uma pequena taxa de transferência de oxigénio entre o vinho e o meio através da rolha.

A gestão da oxigenação do vinho é uma tarefa difícil, pois tanto o excesso de oxigénio como sua falta leva a um vinho defeituoso.

2.3 Rolhas de cortiça

As rolhas de cortiça permitem que algum oxigénio entre em contacto com o vinho após o seu engarrafamento. As variações de qualidade dos vinhos estão relacionadas com as variações de permeabilidade de oxigénio entre rolhas, nomeadamente os tipos de material utilizados como rolhas. Alguns estudos têm demonstrado que as rolhas de materiais sintéticos e screw caps modificam de forma negativa a qualidade do vinho devido à limitada taxa de transferência de oxigénio.



Figura 2.5: À esquerda, garrafa de vinho selada por screw-cap. À direita, garrafa de vinho com rolha de cortiça

Embora haja disponíveis várias soluções no mercado que permitem o controlo da taxa de transferência de oxigénio, a cortiça oferece características únicas:

- Promove naturalmente a correta micro-oxigenação, levando ao amadurecimento dos taninos;
- Contribui com novos taninos para o vinho devido à sua origem vegetal
- A cortiça adapta-se facilmente ao gargalo da garrafa, sendo por isso um selante eficaz;
- O som característico da remoção da rolha da cortiça faz parte de uma importante tradição para os apreciadores de vinho. Abrir o vinho com uma *screw cap* retira a elegância ao ritual.
- São produtos naturais e renováveis, quimicamente inertes, não se alteram com o tempo e são não poluentes

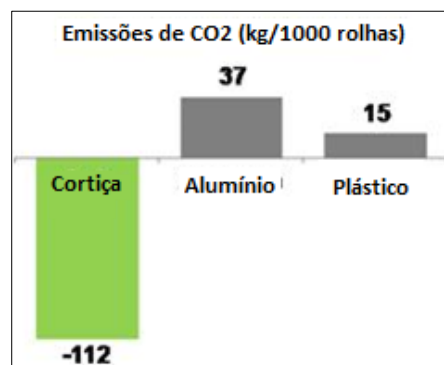


Figura 2.6: À esquerda, emissão de dióxido de carbono em quilograma por cada mil rolhas para a cortiça, alumínio e plástico, mostrando que a cortiça não contribui negativamente para o ambiente.

A micro-oxigenação do vinho é mais importante para vinhos de guarda, economicamente mais importantes, que necessitam de longos períodos de envelhecimento antes de estarem prontos para consumo. Neste caso, as screw-caps ou rolhas sintéticas não são apropriadas.



Figura 2.7: Diferentes tipos de rolhas e as suas aplicações. Em vinhos de guarda e champanhes são usadas as rolhas de cortiça

A indústria corticeira/rolheira está a ser afectada devido à contaminação de TCA e tem sido a ser substituída por materiais sintéticos. A substituição de materiais sintéticos, embora sejam também mais baratos, deve-se essencialmente à não transmissão de odores para o vinho, ou seja, a função selante das rolhas de cortiça não é posta em causa. A origem da contaminação de TCA na cortiça é recente e de origem antropológica, nomeadamente devido à extensiva utilização de produtos químicos para desinfecção e esterelização em variadas indústrias, o que se tornou um problema ambiental à escala mundial. Como as rolhas de cortiça têm características únicas e fazem parte de uma importante indústria em Portugal, é nesta perspetiva importante intervir na questão da contaminação de TCA nas rolhas de cortiça.

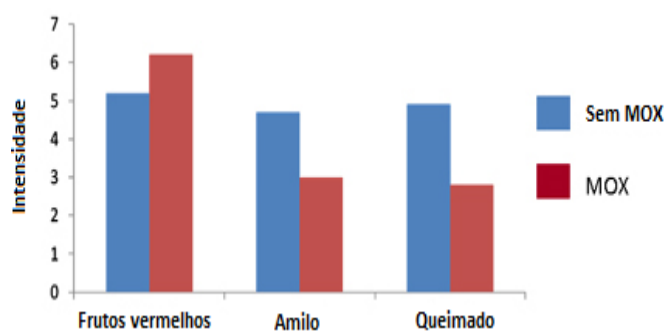


Figura 2.9: Variação da intensidade de alguns aromas sem micro-oxigenação (azul) e com micro-oxigenação (vermelho). Com micro-oxigenação, o aroma queimado diminui e os aromas de frutos vermelhos aumentam. (amilo é um composto orgânico aromático associado ao aroma de vários frutos como a maçã, alperne, banana, pêra etc). A taxa de oxigénio foi introduzida a 5mg/L/mês durante três semanas nas amostras de vinho tinto Greanach. Imagem adaptada da referência (29)

Capítulo 3- Contaminação de tricloroanisol

Os haloanisóis foram pela primeira vez identificados como fonte de cheiro a mofo em 1962 por Engel e a sua equipa num lote de frangos e de ovos de galinha. O composto identificado foi o 2,3,5,6-TeCA (tetracloroanisol) (6). Em 1974, Bemelams e Noever de Brauw identificaram o odor de um lote de frangos de aviário com origem no 2,4,6-TCA de origem microbiana e cuja fonte de contaminação era a areia e a água (6).

Em 1981, o TCA foi identificado pela primeira vez no vinho como origem do odor a mofo por Tanner *et al.* e em 1982 a mesma conclusão foi obtida por Buser *et al.* com recurso à combinação de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). O limiar de perceção humana foi determinado na ordem de poucos ppt (partes por 10^{12}).

O mecanismo que origina o 2,4,6-TCA foi presumido na altura como sendo a cloração de compostos de linguina durante a desinfecção da cortiça com lixívia (7). Em 1989 foram identificados outros compostos que produzem o mesmo tipo de odores por Amon *et al.* e o TCA como principal contaminante (6). Outras descobertas têm sido feitas por várias equipas relativamente ao vinho e outros tipos de alimentos e sobre as formas de contaminação.

Os haloanisóis formam-se como produto de um mecanismo de defesa de vários tipos de organismos contra halofenóis. Ao contrário dos haloanisóis, os halofenóis são altamente tóxicos, sendo transformados por biometilação num composto inofensivo.

3.1 Halofenóis e haloanisóis

O haloanisóis são anisóis com pelo menos um halogénio na sua composição. Existem quatro tipos de haloanisóis: cloroanisol, fluoroanisol, iodoanisol e bromoanisol. Os halofenóis são fenóis com pelo menos um halogénio na sua composição, havendo quatro tipos de halofenóis: clorofenol, fluorofenol, iodofenol e bromofenol.

Os halofenóis são compostos químicos altamente tóxicos. O clorofenol é um composto de origem exclusivamente antropológica e o mais usado por vários tipos de indústrias como preservantes de peles e de madeiras e subprodutos, como pesticidas e como desinfetantes da água para consumo e para piscinas. Os clorofenóis são altamente tóxicos não só para microorganismos como também para plantas e insetos. Nos humanos, a exposição a clorofenóis tem também efeitos adversos para a saúde, nomeadamente no sistema imunitário, fígado e alguns estudos sugerem que o 2,4,6-triclorofenol pode causar cancro (8). Por serem baratos, fáceis de fabricar e atuarem num grande espectro de organismos vivos, foram extensivamente usados durante décadas, o que os tornou presentes em vários ecossistemas. Embora atualmente seja proibida a sua utilização em países da União Europeia, continuam a ser usados em países asiáticos, africanos e países da América do Sul.

Os haloanisóis, apesar de não apresentarem risco para a saúde humana, têm um limiar de deteção bastante reduzido em soluções alcoólicas, na ordem de poucos ng/L (6) (9), que varia com o tipo de composto.

Tabela 3.1: Limiar da deteção humana de vários compostos em solução alcoólica (6)

Composto	Limiar de deteção em solução alcoólica (ng/L)
2,4,6-TCA	1,5 a 3 ng/L
2,3,4,6-TeCA	5 a 15 ng/L
PCA	Superior a 50ng/L
2,4,6-TBA	3,4ng/L

O 2,4,6 TCA é o haloanisol com limiar de detecção mais baixa e que se encontra em maior concentração nas rolhas de cortiça, sendo por isso o composto que mais contribui para o odor a mofo encontrado em alguns vinhos.

3.2 Mecanismo biológico

A alta toxicidade dos cloroanisóis deve-se a duas propriedades: são lipossolúveis, podendo por isso atravessar a membrana celular e reagem com proteínas e ácidos nucleicos, causando danos irreversíveis na fisionomia e no material genético da célula (6). Quando um fungo entra em contacto com um halofenol, produz enzimas oxidativas que degradam o clorofenóis fora da célula. No entanto, devido à propriedade lipossolúvel do halofenol, há sempre uma parte que pode atravessar a membrana celular. Os microorganismos desenvolveram defesas para lidar com esta ameaça, através de um processo denominado *biometilação*. O fungo produz então a enzima CPOMT (*Chlorophenol O-methyltransferase*) que permite a transformação do halofenol no haloanisol correspondente (6). O haloanisol é expelido da célula e por ser bastante volátil é facilmente absorvido pelo material onde cresce o microorganismo, como na madeira ou cortiça.

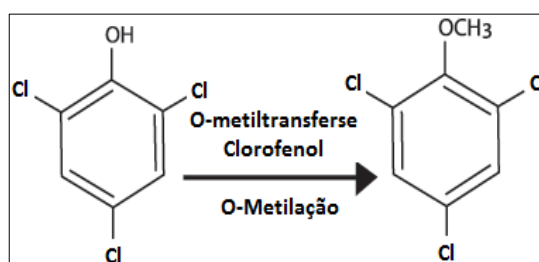


Figura 3.1: O triclórofenol (à esquerda) é transformado em triclóroanisol (à direita) por biometilação através da enzima O-Metiltransferase

Vários tipos de microorganismos possuem a capacidade de transformar haloanisóis em halofenóis, tanto bactérias como fungos. Alguns destes organismos são estirpes *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Actinomicetos*, mas nem todos foram encontrados em amostras de cortiça (6). A maioria dos fungos filamentosos metaboliza os halofenóis em haloanisóis, sendo mesmo considerados por alguns estudos como o único tipo de microorganismo que crescendo na cortiça produzem cloroanisóis (6). A estirpe *Trichoderma longibrachiatum* é apontada como a principal responsável.



Figura 3.2: *Trichoderma longibrachiatum*. Das 104 estirpes de trichoderma, a maioria é inofensiva e são bastante utilizadas devido à capacidade de combater outros microorganismos patogénicos e colonizar eficiente o meio, sendo benéficas para o sistema imunitário de várias plantas. No entanto, algumas estirpes como a *trichoderma longibrachiatum*, resistente a anti fúngicos e são agentes patogénicos (30).

3.3 Fontes de contaminação

A origem da contaminação não é exclusiva das rolhas da cortiça, podendo também estar na própria árvore, nas barricas, nas estruturas de madeira das adegas e nos materiais usados no armazenamento ou produção do vinho ou das rolhas (6) (9). Devido ao grande uso de pentaclorofenol (PCP) e 2,4,6-tetraclorofenol (2,4,6-TCP) como desinfetante e preservante de madeiras e pranchas de cortiça, as adegas e barricas estão muitas vezes contaminadas com cloroanisóis, o que faz deste tipo de contaminação um problema ambiental (6) (9).

Para que haja contaminação da rolha para o vinho, é necessário que o vinho entre em contacto direto com a superfície da rolha contaminada. A rolha de cortiça, embora possa ser o veículo de transmissão da contaminação por cloroanisóis, pode também ser uma barreira à sua contaminação já que impede a propagação da superfície para o seu interior. (6)

A contaminação das rolhas de cortiça pode dar-se em qualquer altura da sua produção, desde o sobreiro até ao produto final. Se a contaminação de uma rolha, ao longo da sua profundidade, for uniforme, então a contaminação prolongou-se por um longo período de tempo e tem origem na árvore. A cortiça da árvore pode estar contaminada mesmo antes da sua extração, devido à absorção de halofenóis pela atmosfera ou pela água. Neste caso a contaminação arrasta-se por todo o processo até ao produto final. Se a contaminação apresentar gradiente, sendo maior na superfície, então a contaminação deu-se após a extração de cortiça do sobreiro. A mesma árvore pode apresentar gradiente de contaminação, sendo maior na raiz e diminui em direção aos ramos. Dependendo da zona da árvore onde a cortiça foi extraída, rolhas da mesma árvore podem ter diferentes graus de contaminação. As pranchas de cortiça podem não estar contaminadas quando chegam às fábricas e durante o processo de produção, a rolha fica contaminada. A contaminação pode dar-se também dentro das adegas, pois a cortiça consegue facilmente absorver cloroanisóis através da atmosfera num período de 24 horas, mesmo sem contato direto com a fonte de poluição (6). No entanto, a absorção só se dá até 2 mm da superfície da rolha (6) não chegando ao seu centro. Assim, como não há contacto do vinho com a superfície contaminada, o vinho não é contaminado.



Figura 3.3: Diferentes fases da produção das rolhas de cortiça; desde a recolha da matéria prima até à manufatura do produto final.

Capítulo 4- Métodos de detecção

A maioria dos métodos de detecção de TCA são métodos de química analítica, baseados em cromatografia gasosa. No início deste capítulo, será feita uma breve descrição dos conceitos básicos de cromatografia gasosa. A primeira detecção e identificação de TCA no vinho serão descritas. Outros métodos serão sumariamente descritos.

4.1 Cromatografia gasosa

4.1.1 Eluição

Eluição é o processo pelo qual uma substância é separada nos seus componentes ao atravessar um determinado material devido às diferentes mobilidades que cada componente tem nesse material. A substância a ser separada é o eluente, os produtos da eluição são os eluatos e o material que atravessa é denominado fase estacionária. A fase estacionária pode ser um sólido ou um filme líquido microscópico.

Cada eluato demora um determinado intervalo de tempo característico a atravessar a fase estacionária. Este intervalo de tempo é o *tempo de retenção* e depende da afinidade que as moléculas têm com a fase estacionária.

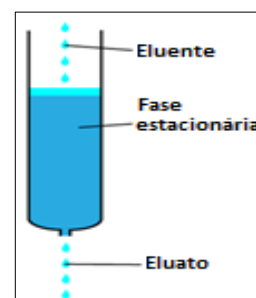


Figura 4.1: : Na eluição, o eluente atravessa a fase estacionária cada componente, os eluatos, atravessam-na em tempos diferentes, decompondo a amostra inicial

4.1.2 Cromatografia gasosa

A cromatografia é uma técnica que se baseia na eluição para separar os componentes de uma determinada amostra. A amostra é dissolvida numa fase móvel que irá atravessar a fase estacionária. A fase móvel e a fase estacionária são imiscíveis.

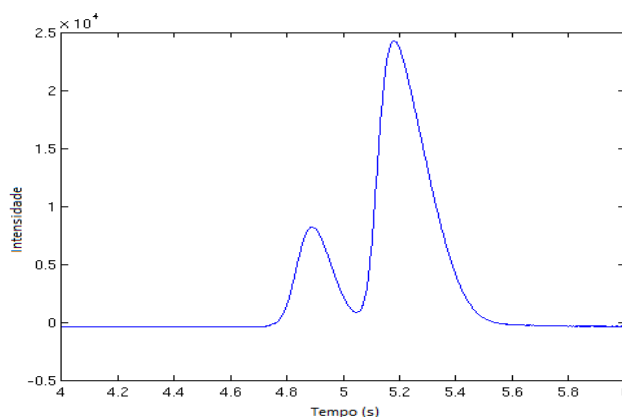


Figura 4.2: Esquema de um cromatograma. Os picos correspondem à presença de um determinado componente da amostra. Cada componente tem um tempo de retenção característico (que depende das condições experimentais e da fase estacionária) a partir do qual é identificado.

Na cromatografia gasosa, a fase estacionária é um filme líquido que reveste um capilar e a fase móvel é um gás inerte, denominado gás de arrasto, que empurra a amostra através da fase estacionária. O gás de arrasto normalmente usado é o hélio.

A amostra é previamente vaporizada numa câmara de vaporização, contida numa micro seringa que, através de um septo, injeta a amostra para a câmara de vaporização.

A amostra dissolve-se no gás de arrasto e a mistura entra na coluna. A coluna é um capilar, cujas paredes internas se encontram revestidas pela fase estacionária. O material da coluna é normalmente sílica fundida por ser fácil revestir, flexível e quimicamente inerte. A composição da fase estacionária irá depender da amostra a ser analisada. A coluna encontra-se dentro de um forno, permitindo o controlo da temperatura da eluição. À saída da coluna encontra-se um detetor e um sistema de aquisição de dados.

O espectro obtido da cromatografia, o cromatograma, é um gráfico que relaciona a intensidade do sinal captado pelo detetor em função do tempo. Os picos são curvas Gaussianas que representam o tempo que um determinado composto demorou a ser eluído. (Figura 4.2)

4.1.3 Temperatura

O coeficiente de partição, k , é definido como a razão entre a parte da amostra que está dissolvida na fase móvel e a que está dissolvida na fase estacionária, igual a 1 no equilíbrio. O coeficiente de partição depende das forças intermoleculares entre a amostra e a fase onde está dissolvida e da pressão de vapor da amostra. Como a pressão de vapor depende da temperatura, k é função da temperatura. A coluna encontra-se dentro de um forno onde a temperatura é programada para aumentar a uma determinada taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até atingir um determinado valor, permitindo que os componentes com baixa pressão de vapor e com alta pressão de vapor sejam bem resolvidos.

4.1.4 Detetor de ionização em chama (FID)

Os detetores FID são bastante usados por darem respostas bastante estáveis e por serem sensíveis a uma grande quantidade de compostos orgânicos. Neste detetor, um fluxo de hidrogénio entra em contacto com o ar, produzindo uma chama constante. Quando um composto orgânico atravessa a chama e o carbono entra em combustão, uma pequena parte desse carbono, cerca de 0,001%, é ionizada. Os iões são recolhidos por um eléctrodo e a corrente é ampliada, formando o sinal eléctrico cromatográfico.

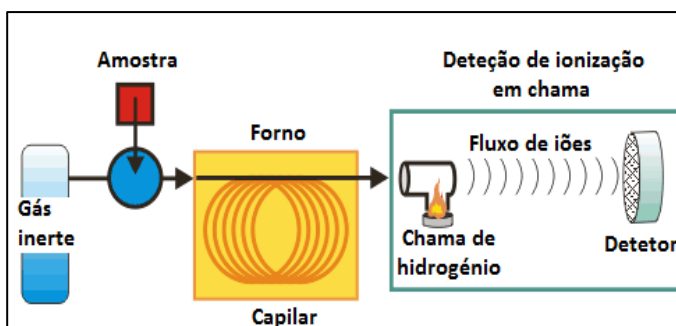


Figura 4.3: : Esquema de cromatografia gasosa com detetor FID. Adaptado de ETS Laboratories

4.2 Detecção de TCA por cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é muitas vezes combinada com a espectroscopia de massa. Depois dos componentes da amostra terem sido separados, a espectrometria de massa identifica-os. A cromatografia pode também estar associada a um detetor de captura de electrões (ECD)

4.2.1 GC-MS (7)

A deteção do TCA é tipicamente feita com recurso a cromatografia gasosa e espectroscopia de massa (GC-MS). O 2,4,6-TCA foi identificado pela primeira vez por Hans-Rudolf Buser, Carla Zanier e Hans Tanner como o principal causador dos odores indesejáveis no vinho em 1982 através de um GC-MS.

As amostras a ser testadas consistiam em diferentes vinhos tintos contaminados e os outros não contaminados. Os vinhos contaminados foram identificados por um painel de provadores experientes numa prova cega. Os compostos ácidos foram retirados da amostra e os componentes orgânicos foram cuidadosamente concentrados e analisados pela combinação de cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

Condições da cromatografia gasosa

Injeção	modo <i>splitless</i> (30s)
Gás de arrasto	Hélio
Coluna	Capilar de sílica fundida 25-m Ucon 50 HB 5100 (diâmetro interno 0,3mm)
Programa do forno	Temperatura inicial; 30°C Após injeção; 3°C/min até 200°C
Detetor	Detetor de ionização em chama (FID)

Condições do espectrómetro de massa

Tipo	Quadrupólo Finnigan 4000
	Impacto eletrónico (70eV) e ionização química

Do espectro obtido por cromatografia gasosa, os vinhos contaminados apresentavam eluições a temperaturas entre 86°C e 89°C que os vinhos não contaminados não tinham. Daqui se concluiu que o componente contaminante eluiria nesse intervalo. Os compostos identificados neste intervalo não foram considerados responsáveis ou importantes para contaminação, pelo que a concentração do componente responsável teria de ser muito baixa. As amostras das rolhas foram analisadas em substituição dos seus vinhos..

Tabela 4.1 Quantificação de 2,4,6-TCA nas amostras de vinho testadas (7)

sample	variety of wine (provenance) ^a	organo-leptical quality	2,4,6-TCA, ^b ppt
1	Chianti Classico, 1978a (Italy)	good	<5
2	Chianti Classico, 1978a (Italy)	cork taint	100
3	Rioja, 1979b (Spain)	good	<6
4	Rioja, 1979b (Spain)	cork taint	60
5	Chianti Classico, 1979 (Italy)	good	<5
6	Chianti Classico, 1974 (Italy)	good	<2
7	Rioja, 1973 (Spain)	good	<2
8	Rioja, 1978c (Spain)	good	<8
9	Rioja, 1978c (Spain)	cork taint	27
10	Refosco, 1977 (Italy)	strong cork taint	370
11	Dorin, 1979d (Switzerland)	good	<5
12	Dorin, 1979d (Switzerland)	cork taint	33
13	Dorin, 1979d (Switzerland)	cork taint	22
14	Dorin, 1979d (Switzerland)	musty	<3
15	Riesling-Sylvaner, 1974 (Switzerland)	good	<1
16	Ruländer, 1979 (Germany)	cork taint	73

^a Identical lettering was used to identify sets of wines (same type, brand, and year). ^b Results not corrected for recovery values.

la 4.1 Quantificação de 2,4,6-TCA nas amostras de vinho testadas Os cromatogramas eram idênticos

aos obtidos pelos vinhos, mas o espectro de massa identificou compostos clorados ausentes no espectro do vinho contaminado, um dos quais com o tempo de retenção no intervalo de interesse. A massa iónica do composto de m/z=210 composta por 3 átomos de cloro e a fragmentação indicou que se tratava de um anel aromático (M⁺- 15 e M⁺- 43). O composto foi identificado como sendo 2,4,6-tricloroanisol. Apenas vinhos contaminados apresentavam este composto.

A concentração de 2,4,6-tricloroanisol detetado variou entre 5 a 100ppt. Foram adicionadas pequenas quantidades do composto em vinhos não contaminados que foram depois analisados, testando assim a capacidade de recuperação da técnica (razão entre concentração adicionada ao vinho não contaminado e concentração detetada).

A taxa de recuperação variou entre os 43% e os 72%. Os resultados encontram-se na Tabela 4.1 e as características da técnica tabela 4.2.

Tabela 4.2: Limite de deteção e quantificação do TCA na rolha de cortiça de vinhos contaminados usando GM-MS

	Limite de deteção (ng/L)	Limite de quantificação (ng/L)
GM-MS	2-5	5

A cromatografia gasosa e espectrometria de massa têm sido desde então largamente usadas para a detecção de 2,4,6-TCA em vinhos ou em outros alimentos. A técnica tem sido ao longo do tempo melhorada ou complementada com outros tipos de detetores de sinal na cromatografia e na identificação dos elementos, ou acrescentadas outras técnicas de separação de componentes. A cromatografia gasosa sozinha tem um limiar de detecção pouco sensível para as concentrações de TCA perceptíveis (1), pelo que é complementada com técnicas de extração.

4.2.2 SPE+GC+MS (1)

A extração de fase sólida (SPE, solid phase extraction) é uma técnica de extração/separação de componentes de uma amostra, usada frequentemente para extrair componentes ou como método de purificação. A extração de fase é um método robusto, automatizável e produz extratos limpos. A otimização da extração de fase para análise do vinho está descrita na referência (1). Anteriormente a esse trabalho, a utilização da extração de fase era ineficiente relativamente a outros métodos (como micro extração de fase sólida) em alguns campos: era necessário uma forte pré-concentração, os solventes utilizados não eram adequados para análise de vinho e a extração era pouco seletiva. A forte pré-concentração tornou-se desnecessária ao ser utilizada uma técnica para a introdução de grandes volumes de amostra, simplificando o procedimento do método, reduzindo tempo de análise e melhorando o limite de detecção

S.Insa, E Anticó e V. Ferreira introduziram uma etapa de purificação da amostra. A amostra de vinho é dissolvida numa mistura de 70% de metanol em água e 1% de NaHCO_3 , eliminando os ácidos gordos do vinho que produzem vários picos no espectro de massa. A análise do espectro de cromatografia tornou-se mais seletiva.

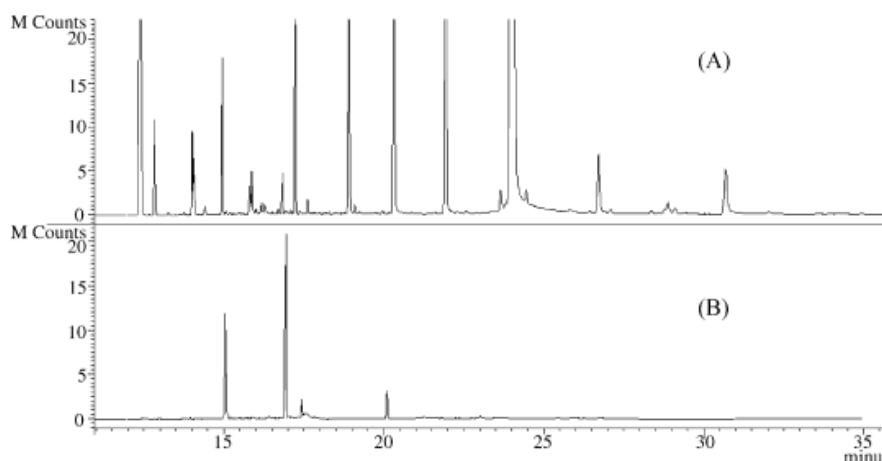


Figura 4.4: Espectros de massa sem etapa de purificação (em cima, A) e com etapa de purificação (em baixo, B) (1)

A Figura 4.4 mostra os espectros de massa sem a etapa de purificação (A) e com a etapa de purificação da amostra (B), mostrando a seletividade adquirida. O solvente que produz a melhor recuperação determinado neste trabalho é o diclorometano.

O limite de detecção foi calculado usando 5 amostras de vinhos diferentes com baixas concentrações de TCA e TBA, entre 1 e 2ng/L. O limite do TCA foi de 0,2ng/L e do TBA de 0,4ng/L, sendo ambos os valores abaixo do limiar de detecção humana. Os vinhos não contaminados não mostram picos no espectro de massa. O tempo de extração é de 4 minutos

Para concentrações perceptíveis, a Figura 4.5 mostra os espectros obtidos de vinhos com uma concentração de 3ng/L de TCA e 7ng/L de TBA:

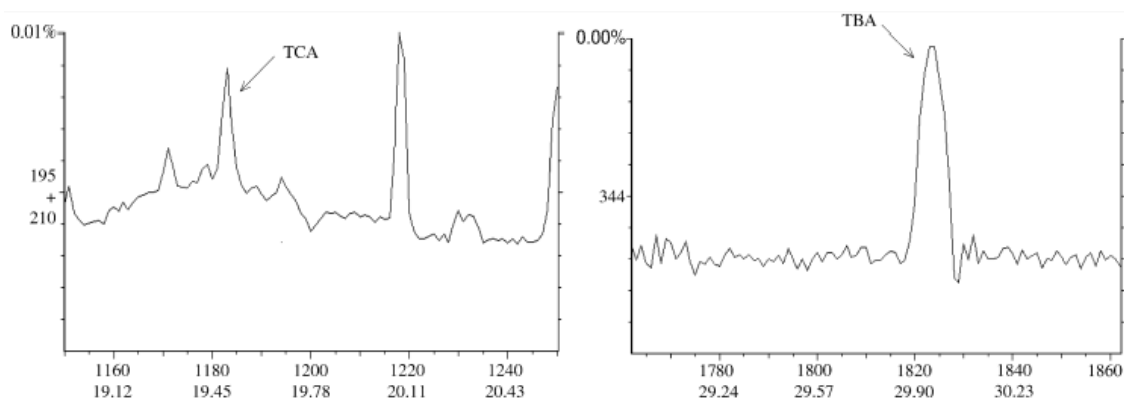


Figura 4.5: À esquerda espectro de identificação de TCA (3ng/L). À direita, espectro de identificação de TBA (7ng/L)

4.2.3 SPME

A GC envolve uso de solventes orgânicos em grandes quantidades, necessita de muito tempo e existe uma tendência para perder amostra (10) (11). A SPME (micro extração de fase sólida ou solid-phase microextraction) é uma técnica de extração de componentes de uma amostra que elimina estas desvantagens da GC. A fase estacionária é revestida na parte exterior da coluna, não sendo por isso necessário uso de solventes (11). Por incluir na mesma etapa a pré-concentração e a extração, o método torna-se mais rápido que GC, menos dispendioso e não necessita de operadores especializados.

O limiar de deteção é normalmente muito baixo devido à não utilização de solventes orgânicos ou contaminantes pesados que causam um sinal residual (11).

4.2.3.1 SPME + GC + MS/ECD

A deteção de 2,4,6-TCA no vinho, e de outros compostos que causam problemas de odor como 2,4,6-TBA, tem sido realizada por vários investigadores usando micro extração de fase sólida. Esta técnica de extração é complementada com cromatografia gasosa e espetrometria de massa ou com detetor de captura de eletrões. A técnica de micro extração de fase sólida foi usada pela primeira vez em 1989 para avaliar a poluição da água. Desde então tem sido usada para estudar contaminantes e sabores de vários tipos de alimentos, como frutas, óleos vegetais, café, vinho, cerveja, carne e leite e aplicada também para analisar fluídos biológicos (10). A sua aplicação para a deteção de TCA foi realizada em 1997 por Thomas J. Evans e a sua equipa do instituto de viticultura e enologia da Universidade de Califórnia. O limite de deteção de TCA no vinho foi de 5ng/L e o tempo de eluição de 11 minutos (11). A Tabela 4. resume os resultados de um estudo comparativo da referência (12) entre MS e ECD, em termos de limite de deteção e limite de quantificação e o tempo de retenção, usando microextração de fase sólida.

Tabela 4.3: Comparação entre o uso de ECD e MS

Métodos	Limite de deteção (ng/L)	Limite de quantificação (ng/L)	Tempo de retenção (min)
SPME-GC-ECD	0,3	1,0	35
SPME-GC-MS	0,2	0,8	5

Foram testados vinhos aos quais foram adicionadas concentrações conhecidas de TCA e vinhos livres de contaminação de TCA. Ambos os métodos apresentaram boa recuperação (razão entre a concentração de TCA calculada por curva de calibração e concentração adicionada ao vinho, cerca de 100%) e boa precisão intermédia (15,5% para 5ng/l com ECD e 11,1 com MS). Os limites de deteção e quantificação em

ambos os métodos foram bastante próximos e ambos abaixo do limite de percepção humana. As maiores diferenças encontraram-se na sensibilidade e tempo de retenção.

A técnica de micro extração de fase sólida, embora bastante sensível, tem a desvantagem da ocorrência do efeito de matriz. O efeito de matriz é o efeito que outros compostos da amostra têm na análise do componente em estudo (analito). O estudo levado na referência (10) utilizando micro extração de fase sólida-GC-MS descreve os efeitos de matriz associados a esta técnica. A Tabela 4. mostra os limites de detecção e quantificação do TCA em vinhos comerciais, para um tempo de eluição de 30 minutos:

Tabela 4.4: Limites de detecção e quantificação de vinhos tinto e branco usando SPME-GC-MS (12)

	Limite de detecção (ng/L)	Limite de quantificação (ng/L)
Vinho tinto	0,177	0,478
Vinho branco	0,368	0,994

Os valores encontram-se próximos relativamente ao estudo da referência (12). As diferenças devem-se às diferentes condições experimentais utilizadas, como a programação do forno, materiais da coluna utilizados, etc.

O estudo realizado às rolhas e pranchas de cortiça demonstraram um forte efeito de matriz. O 2,4,6-TCT foi usado como referência para o 2,4,6-TCA. A Figura 4.6 mostra os picos de 2,4,6-TCA e 2,4,6-TCT. Observa-se que o pico de TCA vai decrescendo relativamente ao pico de TCT

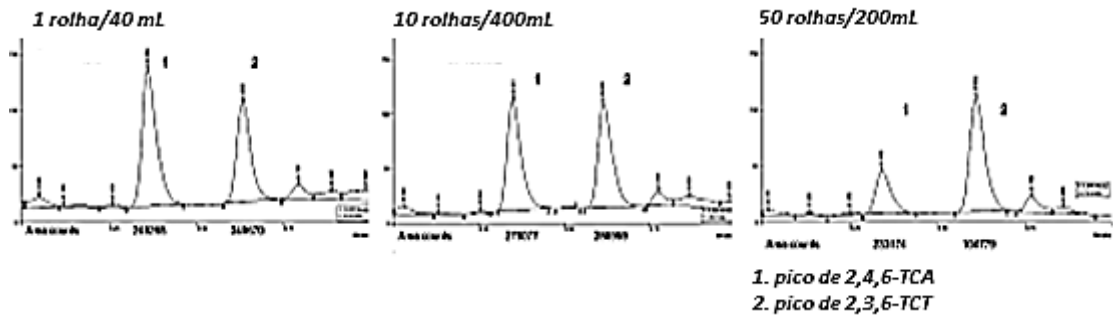


Figura 4.6: Efeito de matriz: o pico 1 (TCA) torna-se progressivamente mais pequeno relativamente ao pico 2 (TCT, pico de referência). Da esquerda para direita, o espectro é da análise de uma rolha/40mL, 10 rolhas/400mL e 50 rolhas/2000mL

O efeito de matriz pode resultar em pouca reprodutibilidade e pouca linearidade dos dados quando não é feito o correto tratamento dos dados. Após as correções necessárias devido ao efeito de matriz (método de de adição Standart), os limites de detecção e quantificação das rolhas de cortiça analisadas resumem-se na Tabela 4..

Tabela 4.5: Limiar de detecção e quantificação de TCA no vinho usando SPME-GC-MS

	Limite de detecção (ng/L)	Limite de quantificação (ng/L)
SPME-GC-MS	0,366	1,258

Têm sido desenvolvidas técnicas para eliminar o efeito de matriz, como MHS-SPME (multiple headspace solid phase micro extraction). A amostra é extraída várias vezes consecutivamente (cerca de 3 ou 4), amentando área total que corresponde à extração completa do componente em estudo.

4.2.4 SDME-IMS (13)

A micro extração de gota única (SDME, single drop microextraction) é uma técnica de extração implementada pela primeira vez em 1996 por Jeannot e Cantwell (13). A fase móvel é uma gota de água e solvente imiscíveis suspensa na agulha da micro seringa. A gota pode estar em contacto direto com a amostra ou através do *headspace*. Após o tempo de retenção, o solvente volta para o interior da microseringa e é injetado no sistema de deteção. A amostra é detetada por espectrometria de mobilidade iónica. Os iões são identificados pelas diferentes mobilidades que apresentam à pressão atmosférica, aplicando um campo elétrico fraco. A combinação de SDME-GC-MS resulta num processo de deteção de TCA simples, portátil, de resposta rápida, de relativo baixo custo e sensível. É usado um líquido iónico (imidazolium) para formar a gota em conjunto com a solução de 2,4,6-TCA.

O tempo de extração é de 30 minutos. O etanol usado como solvente produz efeitos de matriz, pelo que é necessário primeiro aplicar a técnica de extração de fase sólida antes de se proceder a micro extração de gota única. É necessária também uma etapa de purificação da amostra, eliminando os picos de interferência.

A micro extração de gota única apenas é aplicável em solventes com determinadas características, como baixa pressão de vapor e alta viscosidade, permitindo a formação de gotas grandes e a sua estabilidade. Se forem usados solventes pouco viscosos e com alta pressão de vapor, a gota torna-se instável ao evaporar rapidamente e os resultados tornam-se pouco reproduzíveis e pouco precisos. A micro extração de gota única é associada à utilização de um líquido iónico que deverá ter baixa pressão de vapor e baixo ponto de fusão, alta viscosidade, afinidade com 2,4,6-TCA e hidrofobicidade, causando o mínimo de interferência.

A Figura 4. resume as técnicas complementares de cromatografia gasosa descritas neste trabalho:

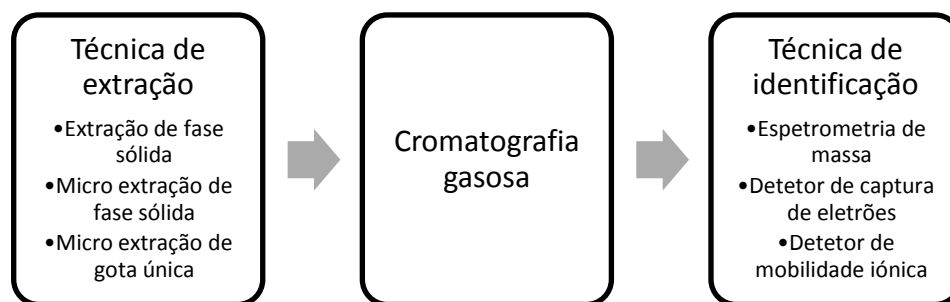
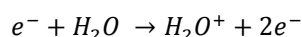


Figura 4.6: Combinação de técnicas para a deteção de TCA ou outros compostos no vinho através de cromatografia gasosa.

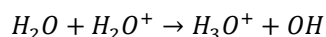
4.3 Deteção de compostos orgânicos por reação de transferência de protões

A espectrometria de massa e reação de transferência de protões consiste numa técnica de deteção de gases desenvolvida pela IOCON em 1988 na Universidade de Orpjt. A deteção de gases por PTR-MS tem como vantagens possuir um limite de deteção de compostos orgânicos voláteis na ordem dos ppt, quantificação em tempo real e injeção direta da amostra

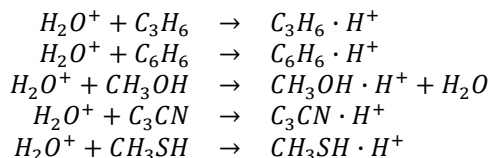
A reação de transferência de protões (PTR, proton tranference reaction) baseia-se na seguinte reação inicial:



A água ionizada entra numa reação em cadeia, formando água “protonizada” e hidróxido (OH):



A molécula H_3O^+ não reage com moléculas de azoto (N_2), oxigénio (O_2), dióxido de carbono, (CO_2), metano (CH_4) e com Árgon (Ar) e reage com compostos orgânicos voláteis cuja afinidade com protões é maior do que a afinidade de H_3O^+ . As reações vêm abaixo descritas:



Nem todos os compostos orgânicos são identificados por esta técnica, por não possuírem afinidade suficiente com protões (166,5 kcal/mol).

O aparelho consiste numa fonte de iões com entrada para água e um tubo (PTR drift tube) com entrada para ar. À saída do tubo, um compartimento com um sistema de lentes foca o sinal até a um detetor de tempo de voo de alta resolução ou um espectrómetro de massa. A deteção por TOF (time of flight) é feita com múltiplos canais, o que permite a quantificação de todas as massas num único varrimento. O tempo de resposta do espectrómetro de massa é de 100 ms.

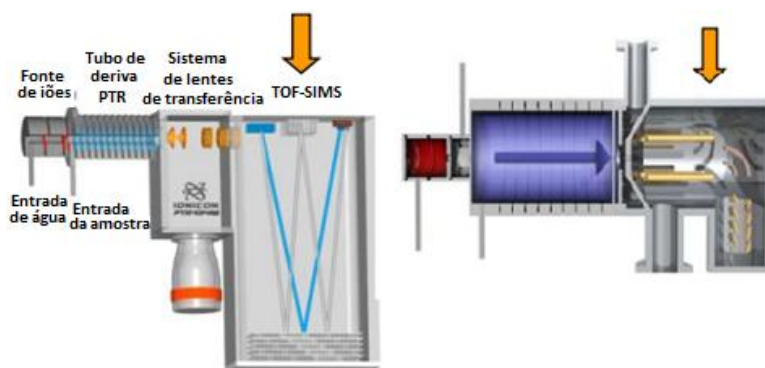


Figura 4.7: À esquerda, aparelho de PTR com TOF e lentes. À direita, aparelho PTR com espectrómetro de massa

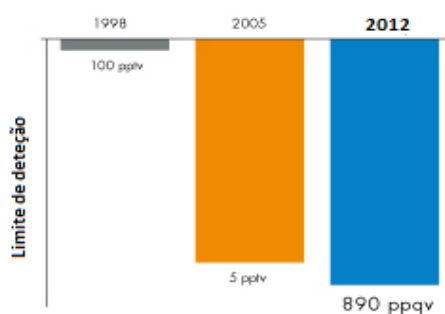


Figura 4.8: Evolução do limite de deteção de compostos orgânicos com o tempo usando a técnica PRT-MS/TOF

Para além do H_3^+ , outros iões (NO^+ , O_2^+ , Kr^+ , iões reagentes de troca, SRI) são usados na reação, sendo esta chamada reação de transferência de carga (CTR).

O limite de deteção é da ordem de ppt, e tem vindo a aumentar com o decorrer da investigação levada pela IONICON. A Figura 4.8 mostra a evolução do limite de deteção até 2012. Embora esta técnica ofereça um limite de deteção muito baixo, não deteta TCA.

4.4 Deteção de gases halogenados com detectores de fugas (14)

A indústria do frio necessita de métodos de deteção de fugas dos gases halogenados (normalmente fluorados) que são usados nos circuitos frigoríficos. Para este efeito, são necessários métodos de deteção bastante sensíveis e rápidos, dos quais serão alguns brevemente descritos, em virtude da sua potencial aplicação na deteção de TCA.

4.4.1 Descarga de corona

Quando no ar ionizado estão presentes compostos halogenados, os halogéneos capturam elétrons e a corrente da descarga diminui. O detetor de descarga de Corona baseia-se neste princípio. É constituído por uma ponta de prova a alta tensão que ioniza o ar e a corrente elétrica é transformada num sinal sonoro. O sinal do detetor é inversamente proporcional ao decréscimo de corrente, aumentando quando a quantidade de halogéneos no ar é maior. O limite de deteção é de fugas de 13,6 g/ano.

4.4.2 Díodo de iões alcalinos

O díodo de iões alcalinos consiste num emissor de iões alcalinos aquecido a temperaturas de cerca de 900°C que, na presença de um gás halogenado, ionizado devido à elevada temperatura, a corrente de iões aumenta. Como um ião halogenado consegue estimular a emissão de vários iões alcalinos, este detetor é chamado de díodo. O aumento de corrente é proporcional à concentração de halogéneos.

Este tipo de emissor tem uma elevada sensibilidade (0,023g/ano de R-114 (14)). No entanto, tem também várias desvantagens: a sensibilidade depende da quantidade de iões alcalinos ainda disponíveis, diminuindo com o tempo de uso e depende da temperatura e o emissor satura a partir de uma determinada concentração de halogénios.

A Tabela 4. resume os limites de deteção e quantificação das técnicas de TCA, e as principais vantagens e desvantagens:

Tabela 4.6: Resumo dos métodos de deteção

	Técnica	LD	LQ	Principais vantagens	Principais desvantagens
Cromatografia gasosa	CG+MS	2-5 ppt	5 ppt	- Deteta concentrações 2,4,6-TCA perceptíveis pelo Homem	- Limite de deteção superior ao limiar de perceção humana sem preparação prévia da amostra - Uso de solventes orgânicos - Tendência para a perda da amostra
	SPE+GC+MS	0,2 ppt		- Boa sensibilidade	- Uso de solventes orgânicos - Tendência para a perda da amostra - Preparação da amostra
	SPME+GC+MS	0,366 ppt	1,258 ppt	- Não necessita o uso de solventes orgânicos - Boa sensibilidade - Pré-concentração e extração são uma única etapa - Curto tempo de retenção	- Possíveis efeitos de matriz;
	SPME+GC+ECD	0,2ppt	0,1 ppt	- Não necessita o uso de solventes orgânicos - Boa sensibilidade (melhor relativamente a usar EM) - Pré-concentração e extração são uma única etapa	- Possíveis efeitos de matriz; - Elevado tempo de retenção
	SDME+GC+IMS	1,7ppm (fase gasosa)	---	- Pré-concentração e extração são uma única etapa - Não necessita de vácuo	- Depende da viscosidade e pressão de vapor do solvente - As características do líquido iónico devem ser apropriadas - Líquidos iónicos são tendencialmente tóxicos

	Técnica	LD	LQ	Principais vantagens	Principais desvantagens
Reação de transferência de prótons	PTR-MS	5ppt a 890ppq	---	<ul style="list-style-type: none"> -Quantificação em tempo real -Não é necessária a preparação da amostra - Alta sensibilidade -Necessita de uma pequena quantidade de amostra 	<ul style="list-style-type: none"> - Apenas deteta alguns compostos orgânicos
Detecção de fugas de halogénios	Descarga de Corona	13,6 g/ano	---	<ul style="list-style-type: none"> -Aparelho de dimensões reduzidas -Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> -Baixo limite de deteção -Não permite quantificação
	Díodo de iões alcalinos	0,023 g/ano R-114		<ul style="list-style-type: none"> - Alta sensibilidade -Quantificação 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilidade depende da quantidade de alcalinos e da temperatura - Satura

Capítulo 5- **Determinação da pressão de vapor do 2,4,6-TCA e ponto triplo**

A pressão de vapor é a pressão de uma substância em estado gasoso em equilíbrio com a sua fase líquida ou sólida. À pressão atmosférica, a pressão de vapor de uma substância corresponde à sua pressão parcial no ar. Assim, substâncias voláteis têm elevadas pressões de vapor. Quanto maior for a concentração de uma substância no ar, mais facilmente será sentido o seu odor, pelo que substâncias com elevada pressão de vapor, são facilmente sentidas. No entanto, a concentração não é o único fator que determina a sensibilidade humana a um determinado odor. O TCA é uma substância de baixa pressão de vapor mas que no entanto é facilmente detetada.

A partir da pressão de vapor do TCA, é possível produzir diluições gasosas de concentrações conhecidas. No entanto, a literatura dispõe pouca informação. A pressão de vapor do 2,4,6-TCA foi então medida experimentalmente, através da sublimação de uma amostra cristalina. Combinando os valores experimentais com os pontos de fusão e evaporação obtidos na literatura, o ponto triplo do 2,4,6-TCA foi calculado, tal como outras grandezas físicas (entropia, entalpia, energia de ligação).

5.1 Introdução teórica

O diagrama de fases é a representação das fases de uma substância, ou de uma mistura de substâncias, da pressão em função da temperatura. Fase é definida como a forma de matéria homogênea tanto em composição química como em estado físico. Cada fase corresponde a uma área no diagrama onde cada combinação de temperatura e pressão representa o conjunto de pontos onde a substância se encontra num único estado físico. As fases são delimitadas por curvas cujos pontos representam a combinação de pressão e temperatura à qual ocorre uma transição entre fases. Durante uma transição, as fases coexistem em equilíbrio térmico, isto é, a pressão e temperatura mantêm-se constantes durante a transição.

A substância pode encontrar-se em estado sólido, gasoso, líquido ou super fluido. O ponto onde as curvas de transição sólido-gasoso, sólido-líquido e líquido-gasoso se interseitam é o ponto triplo onde as três fases coexistem em equilíbrio térmico.

5.1.1 Regra de fases de Gibbs

A energia livre de Gibbs foi descrita por Josiah Williard Gibbs (1873) como a energia disponível para produzir a maior quantidade de trabalho possível sem variação de volume de um sistema fechado entre os estados inicial e final do processo, que podem ser reações químicas ou mudanças de fase. A energia de Gibbs é uma energia potencial e por isso a tendência de um sistema é evoluir para o menor valor. Se a variação da energia de Gibbs é positiva, o processo em questão é não espontâneo; caso contrário o processo é espontâneo. A regra de fases de Gibbs permite calcular quantas fases de uma substância ou mistura de substâncias podem coexistir:

$$F = C - P + 2 \quad (5.1)$$

C é o número de substâncias, P é o número de fases, F é o número de graus de liberdade. O número de graus de liberdade é o número de variáveis intensivas que são independentes entre si.

Para uma substância pura que se encontra num único estado físico, $C=1$ e $P=1$, então $F=2$. Neste caso, para uma determinada temperatura (pressão) existem vários valores de pressão (temperatura) possíveis que correspondem a uma fase.

Para uma substância pura em transição de fase, $C=1$ e $P=2$, pelo que $F=1$. Existe apenas um grau de liberdade, isto é, a pressão e a temperatura estão relacionadas de maneira a que um único valor de pressão determina o correspondente valor de temperatura, e vice-versa. Estas combinações formam a curva de transição. No ponto triplo, $P=3$ e $F=0$, ou seja, apenas numa única combinação de pressão e temperatura a substância se encontra nos estados sólido, líquido e gasoso em simultâneo e em equilíbrio. O ponto triplo de uma substância pura é uma característica física dessa substância. É impossível que o estado superfluido coexista com os restantes pois determinaria um valor de $F=-1$, o que fisicamente não tem significado.

5.1.2 Potenciais químicos

O potencial químico é uma forma de energia potencial absorvida ou libertada durante uma reação química ou numa mudança de fase. As partículas tendem a mover-se de potenciais químicos mais elevados para potenciais químicos mais baixos, através de reações químicas, dissoluções, mudanças de fase, etc., acompanhadas pela libertação espontânea de uma determinada quantidade de energia.

O potencial químico da i -ésima espécie é dado por:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{i \neq j}} \quad (5.2)$$

N é o número total de partículas. Em equilíbrio, a soma dos potenciais químicos das diferentes fases co-existent é nula, o que corresponde a um mínimo da energia livre de Gibbs. Numa transição de fases, os potenciais químicos das fases envolvidas são iguais:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (5.3)$$

No ponto triplo, todos os potenciais químicos são iguais. A igualdade entre potenciais químicos permite obter uma relação entre a pressão e a temperatura durante uma transição.

5.1.3 Equação de Clausius-Claperyon

A energia livre de Gibbs é dada por:

$$G = H - TS \quad (5.4)$$

$$H = U + pV \quad (5.5)$$

G é a energia livre de Gibbs, H a entalpia, T a temperatura, S a entropia, U a energia interna, p a pressão e V o volume.

Em equilíbrio térmico, a energia de Gibbs é mínima:

$$\Delta G = 0 \Leftrightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (5.6)$$

A energia de Gibbs pode ser escrita em função da pressão e temperatura da seguinte forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (5.7)$$

A pressão constante:

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_p = - \frac{SdT}{dT} = -\Delta S \quad (5.8)$$

A temperatura constante:

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = \Delta V \quad (5.9)$$

Como $dG=0$, a variação da pressão com a temperatura é dada por:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T,p} = -\frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5.10)$$

A equação 5.10 é conhecida como equação de Clapeyron. Substituindo ΔS na equação:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T,p} = -\frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (5.11)$$

A entalpia é a energia necessária que uma substância recebe para que haja uma determinada variação de temperatura. A entalpia e a variação de volume entre fases são funções da temperatura e variam com tipo de transição.

Transições diferentes requerem quantidades de energia diferentes – as ligações entre átomos ou moléculas variam com o estado físico da substância: gases ideais não interagem entre si (ou interagem muito rápido); gases reais interagem através das forças de Van-der-Waals (dipolos etc); na fase sólida e líquida as ligações são iônicas, metálicas, covalentes polares e não polares; a fase líquida é mantida por forças de longo alcance, enquanto a fase sólida é mantida pelas forças de curto alcance, mais fortes do que as anteriores.

Para uma transição que envolva o estado gasoso, a variação de volume é grande. Os sólidos e líquidos, que são aproximadamente incompressíveis dentro de um grande intervalo de pressões, não variam significativamente de volume durante uma transição de fase. Estes casos serão estudados separadamente. Para simplificar os cálculos, a variação de entalpia será considerada constante, que é válido desde que se considere um pequeno intervalo de temperaturas.

5.1.4 Transição fase condensada – fase gasosa

5.1.4.1 Equação de Clausius-Clapeyron (gases reais)

A equação de Clausius-Clapeyron relaciona a pressão e temperatura numa transição de fase, baseando-se em argumentos termodinâmicos. Para uma transição entre um gás ideal e a sua fase condensada, são consideradas as seguintes aproximações:

1 – A pressão de vapor é suficientemente baixa para que seja possível considerar o vapor como um gás ideal;

2 – O volume da fase gasosa é muito maior do que o volume da fase condensada, $\Delta V = V_{gás}$;

A equação dos gases reais relaciona o volume e a temperatura através de $V = \frac{nRT}{p}$. Por substituição:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H p}{nRT^2} \quad (5.12)$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{1}{nR} \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (5.13)$$

Considerando que a entalpia não varia com a temperatura:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{\Delta H}{nR} \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \quad (5.14)$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta H}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (5.15)$$

A equação (5.15) é a equação de Clausius-Clapeyron (15). Para $p_0 = 1 \text{ atm}$:

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H}{nR} \frac{1}{T} + \frac{\Delta H}{nR} \frac{1}{T_0} \quad (5.16)$$

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H}{nR} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{nR} \quad (5.17)$$

Considerando as entalpia e entropia molares:

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H_m}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_m}{R} \quad (5.18)$$

5.1.4.1.1 Gases reais

Na aproximação de um gás ideal considera-se que as partículas são pontuais e não interagem entre si. O fator de compressibilidade ζ avalia se um gás pode ser considerado ideal:

$$\zeta = \frac{pV}{nRT} \quad (5.19)$$

O gás é ideal se $\zeta = 1$. Se $\zeta > 1$, as interações repulsivas são dominantes e o volume do gás é maior do que o previsto pela equação dos gases ideais. Se $\zeta < 1$, as interações atrativas são dominantes e o volume do gás é menor. Quando a aproximação dos gases ideais não é válida, a correção dos desvios à idealidade é feita introduzindo a seguinte modificação:

$$\left(p - \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (5.20)$$

A equação (5.20) é a equação de estado de Van-der-Waals. A constante a considera a diminuição de pressão devido às forças atrativas entre partículas. A constante b , co-volume, considera o volume efetivo que cada partícula ocupa (volume efetivo de um mole de partículas). No ponto triplo, onde não há variações de volume nem de temperatura, as constantes a e b podem ser estimadas.

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad (5.21)$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (5.22)$$

A relação entre temperatura e pressão na transição de fase pode também ser estudada através dos potenciais químicos, dando acesso a outro tipo de informação.

5.1.4.2 Potenciais químicos

5.1.4.2.1 Fase gasosa

Em equilíbrio termodinâmico, a temperatura e pressão são constantes e os potenciais químicos das fases em equilíbrio são iguais:

$$\mu_g = \mu_c \quad (5.23)$$

O potencial químico da fase gasosa é dado por:

$$\mu_G = kT \ln \left(\frac{p}{p_{int}^0} \right) \quad (5.24)$$

p_{int}^0 descreve o número de graus de liberdade da molécula, independente da pressão de vapor, e é dado por (15) (16):

$$p_{int}^0 = \frac{kT}{\Lambda^3} = q_0 kT \quad (5.25)$$

5.1.4.2.2 Fase condensada

A fase condensada de uma substância é a fase sólida ou líquida. Através de algumas aproximações, a fase sólida é considerada idêntica à fase líquida. No entanto, as fases sólidas e líquidas têm diferentes características: o número de coordenação de uma partícula num sólido cristalino é a mesma ao longo de todo o sólido (excluindo as fronteiras). Num líquido, o número de coordenação varia, existindo um valor médio (15); As forças que mantêm as partículas dos sólidos unidos são as forças de curto alcance, mais fortes do que as forças de longo alcance que mantêm as partículas de um líquido unidas.

As aproximações consideradas são:

- A estrutura é infinita
- A estrutura de um líquido é idêntica à estrutura cristalina de um sólido. Esta aproximação é feita pois a densidade de um líquido é cerca de 10% menor do que a dum sólido mas um gás é aproximadamente mil vezes menor (16);
- A energia atrativa entre partículas neutras não depende da temperatura

Cada partícula é atraída por uma partícula vizinha pela energia de ligação w_{AA} que, por ser atrativa, é negativa. A energia total de ligação é:

$$U = \frac{Nzw_{AA}}{2} \quad (5.26)$$

A variável z representa o número de coordenação. O denominador 2 elimina as contagens duplas já que a energia de ligação é relativa a cada par de partículas. A energia livre de Helmholtz (A), sendo a entropia nula, é dada por:

$$A = U - TS = U \quad (5.27)$$

Esta aproximação tem um maior erro para líquidos que têm uma entropia maior do que os sólidos. Como os líquidos e sólidos são incompressíveis, o volume constante leva a que a pressão também seja constante. A energia livre de Gibbs é por isso equivalente à energia livre de Helmholtz (15).

O potencial químico é então:

$$\left(\frac{dG}{dN} \right)_{T,V} = \frac{zw_{AA}}{2} \quad (5.28)$$

Igualando a equação 5.26 à equação 5.24:

$$\ln \left(\frac{p_v}{p_{int}^0} \right) = \frac{zw_{AA}}{2kT} \quad (5.29)$$

A igualdade entre potenciais químicos pode ser reescrita de maneira a obter uma relação direta entre pressão de vapor e temperatura:

$$p_v = p_{int}^0 e^{\frac{ZW_{AA}}{2kT}} \quad (5.30)$$

A pressão de vapor aumenta com a energia de ligação entre as partículas da fase condensada, pois a energia necessária para quebrar essas ligações é maior. A pressão de vapor diminui com o aumento da temperatura pois há mais energia disponível para quebrar as ligações entre partículas.

Comparando a equação 30 com a equação 18 obtemos:

$$\Delta H_m = -\frac{ZW_{AA}}{2} \quad (5.31)$$

5.1.4.3 Transição entre fase sólida - fase líquida

A variação de volume entre um sólido e um líquido é aproximadamente nula. A integração da equação 5.11 é simplesmente (com entalpia constante):

$$dp = \frac{\Delta H}{V} \frac{1}{T} dT \quad (5.32)$$

$$\int_{p_0}^p dp = \frac{\Delta H}{V} \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT \quad (5.33)$$

$$p = \frac{\Delta H}{V} \ln(T) + C_{int} \quad (5.34)$$

C_{int} é uma constante de integração

$$C_{int} = -\frac{\Delta H}{V} \ln(T_0) + p_0 \quad (5.35)$$

5.2 Montagem experimental

O esquema de montagem usado para medir a pressão de vapor do TCA está representado na Figura 5.1

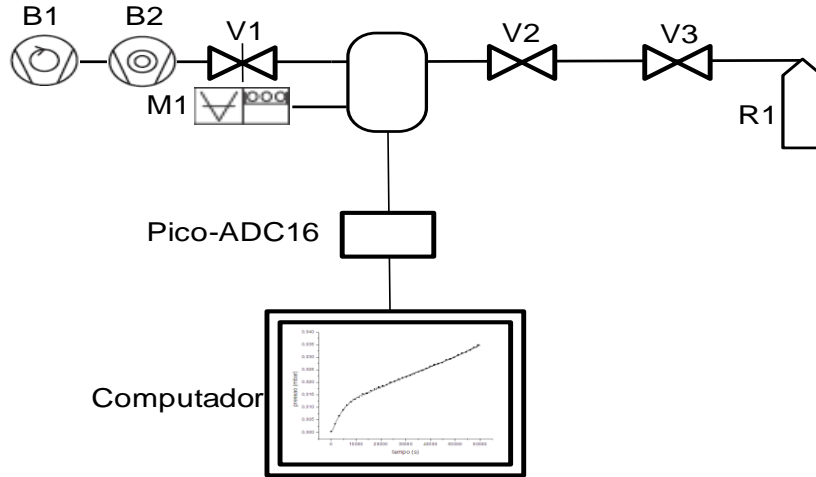


Figura 5.1: Esquema de montagem para a determinação da pressão de vapor do 2,4,6-TCA. B1 bomba rotatória; B2 bomba turbomolecular; V1 válvula de gaveta; V2, V3 válvula de agulha; M1 Baratrão 1torr; R1 recipiente com 2,4,6-TCA; Recipiente com a amostra de 2,4,6-TCA;

O sistema de vácuo não apresentou fugas acima de 10^{-8} mbar.l/s. Foram realizados 2 ensaios à temperatura de 18°C e um terceiro ensaio à temperatura de 25°C. A amostra de 2,4,6-TCA utilizada tinha uma pureza de 99% (Sigma Aldrich). Foi feito um estudo prévio à desgaseificação da câmara de vácuo durante uma hora, tendo-se verificado que a subida de pressão é pouco significativa conforme descrita na figura 5.2.

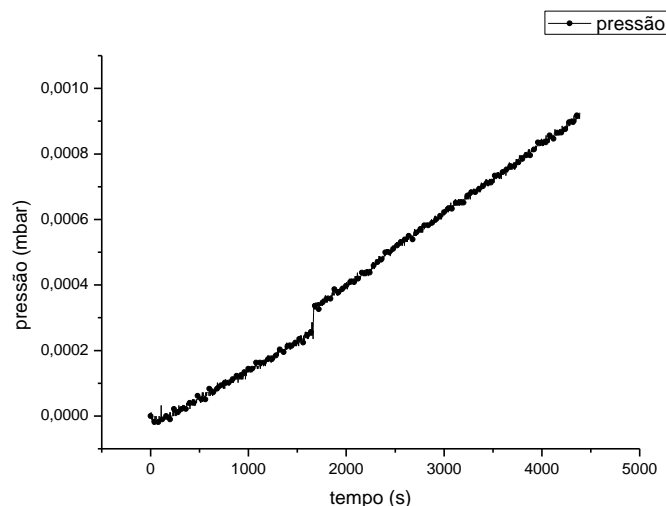


Figura 5.2: Ensaio de subida de pressão

5.3 Procedimento experimental:

1 – A câmara de vácuo foi bombeada até uma pressão de 10^{-6} mbar e a válvula de gaveta é fechada.

2- O 2,4,6-TCA foi mergulhado num banho de azoto líquido à pressão atmosférica, garantindo desta forma que apenas existe fase sólida.

3 - Retirado o banho de azoto, o TCA foi mergulhado num banho de água à temperatura ambiente que estabilizou nos 18°C. A temperatura foi medida com um termómetro com ponta de prova (termómetro com resistência de platina, Digitron 2024T). O ensaio a 25°C foi obtido com um banho de água numa mangueira que envolvia o recipiente. A temperatura era regulável e foi medida com um termopar tipo K, cuja extremidade foi colada com fita de alumínio à superfície do recipiente.

4 – Ao sublimar, a pressão de vapor de TCA foi medida em função do tempo. A aquisição de dados é feita no computador através da placa Pico ADC-16.

5.4 Resultados e discussão

A Figura 5.3 mostra os resultados obtidos da pressão de 2,4,6-TCA em função do tempo a 25°C e a 18°C.

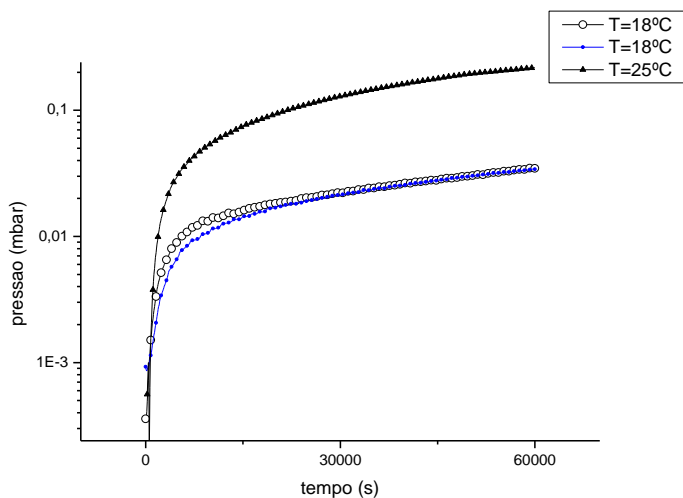


Figura 5.3: Subida de pressão de 2,4,6-TCA em função do tempo a 25°C (linha com triângulos pretos) e a 18°C (linha azul e linha com círculos)

A curva de pressão a 18°C azul foi medida 4 dias depois da outra curva à mesma temperatura, mostrando uma boa reprodutibilidade. No entanto, a pressão não estabilizou em nenhum caso. O aumento de pressão constante poderá dever-se à presença de vapor de água na câmara. Para eliminar a sua contribuição, o declive que as curvas apresentam foi subtraído à própria curva. O declive considerado é o do intervalo que se encontra entre as setas da figura 5.3

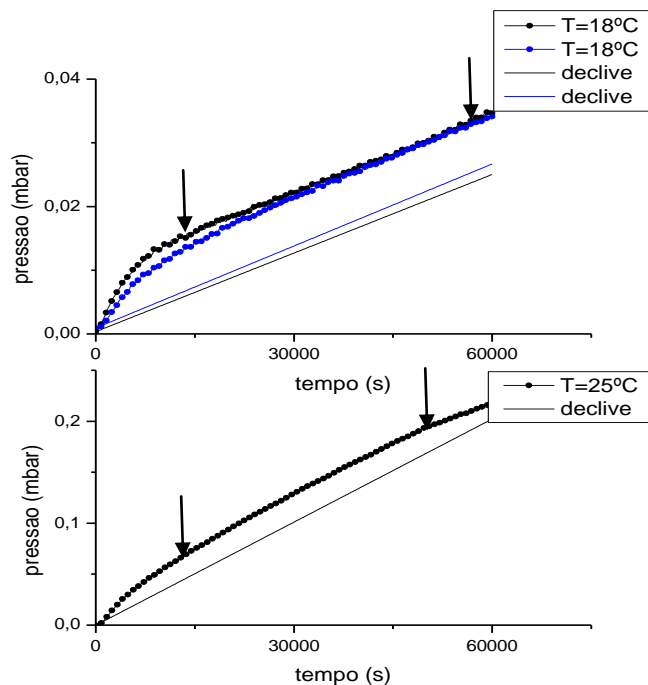


Figura 5.4: : Em cima, curvas de pressão a 18°C e respetivos declives. Em baixo, curva de pressão a 25°C

Após o tratamento de dados, os gráficos obtidos são:

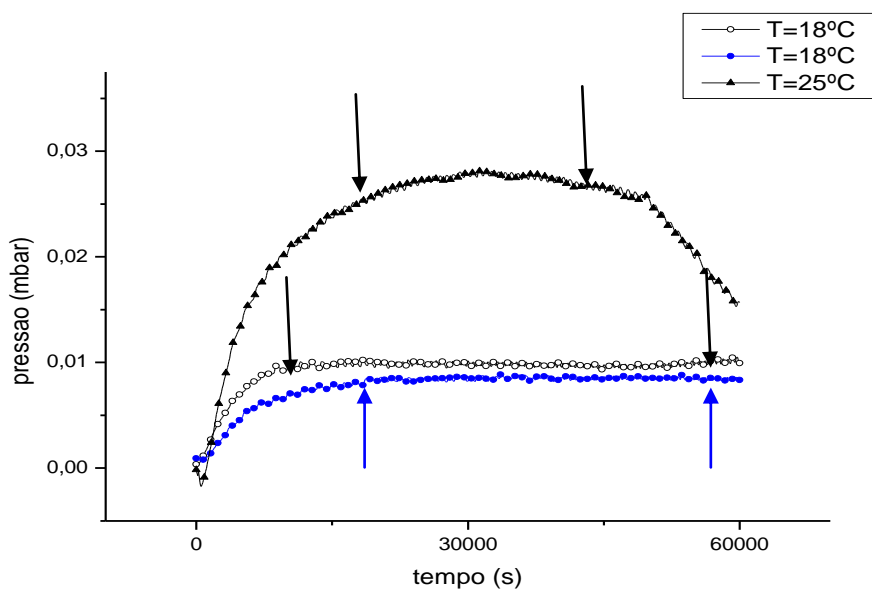


Figura 5.5: : Pressão do 2,4,6-TCA em função do tempo a 18°C (linha a azul e branca) e a 25°C (linha preta). Os patamares indicam equilíbrio termodinâmico de onde é retirado o valor da pressão de vapor, cujos intervalos estão indicados pelas setas.

As curvas de pressão a 18°C mostram um patamar após a subtração do declive. Os patamares das curvas indicam o equilíbrio entre pressão e temperatura, isto é a pressão de vapor do 2,4,6-TCA nas respectivas temperaturas, que se encontram na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Pressão de vapor do 2,4,6-TCA a 18°C e 25°C.

Temperatura	Pressão de vapor (mbar)
18°C (1º ensaio)	0,010
18°C (2º ensaio)	0,009
25°C	0,028

Os ensaios a 18°C apresentam uma ligeira diferença do valor da pressão de vapor (aproximadamente 10%). Esta variação pode ser resultado devido a pequenas diferenças de temperatura entre os ensaios, já que esta temperatura depende da temperatura ambiente.

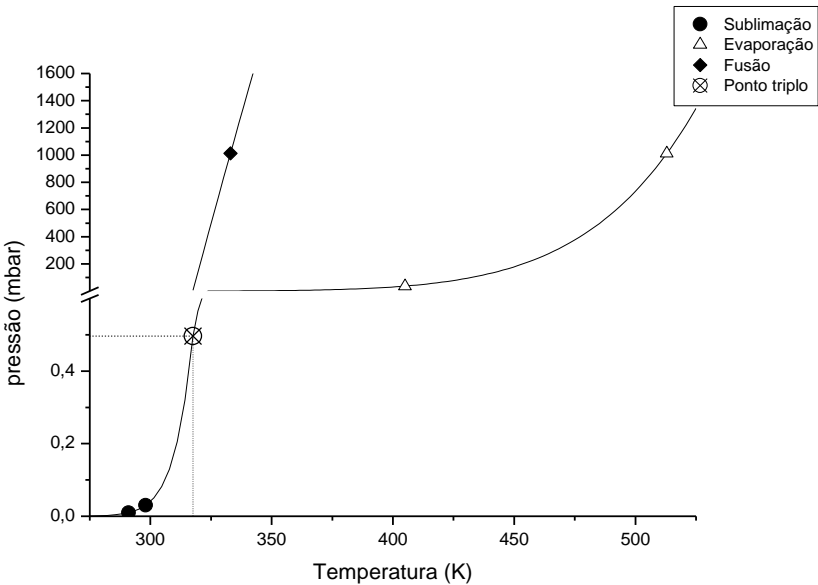


Figura 5.6: Diagrama de fases do 2,4,6-TCA e estimativa do ponto triplo.

O diagrama de fases do 2,4,6-TCA foi obtido através da estimativa de duas curvas de transição. Cada curva foi calculada pela equação de Claperyon através de dois pontos; para curva de sublimação os pontos usados foram os obtidos experimentalmente e para a curva de evaporação/condensação os pontos usados encontram-se na literatura (17). O ponto triplo é estimado pela interseção das duas curvas o que permite ainda traçar a curva de fusão/solidificação de um ponto de fusão obtido na literatura (17).

A Tabela 5.2 seguinte mostra o conjunto de pontos usados:

Tabela 5.2: Pressões e temperaturas para as várias transições de fase. a:valores obtidos experimentalmente. Todos os outros valores foram retirados da referência (17)

Temperatura		Pressão (mbar)	Transição
(°C)	(K)		
18	291	0,01 ^a	Sublimação
25	296	0,03 ^a	
60	333	1013	Fusão
132	405	37,33	Evaporação
240	513	1013	

Na equação de Clausius-Clapeyron, o logaritmo da pressão varia linearmente com o inverso da temperatura nas transições entre um gás ideal e a sua fase condensada (equação 5.18) As retas permitem então retirar as constantes necessárias para traçar as curvas de transição de fase e o ponto triplo na intersecção.

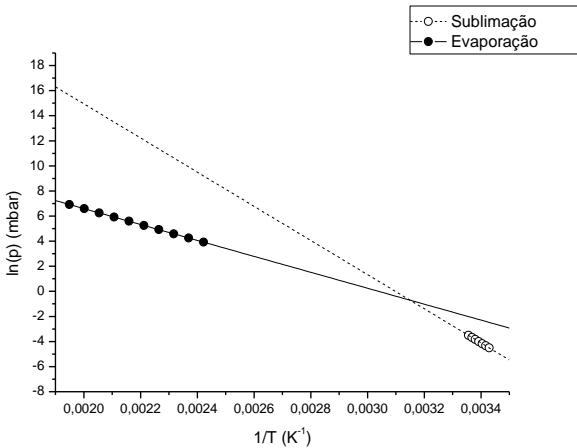


Figura 5.7: Dependência linear do logaritmo da pressão com o inverso da temperatura das curvas de sublimação e evaporação. A intersecção das retas indica o valor de pressão e temperatura do ponto triplo.

As entalpias de sublimação e evaporação são calculadas e, através da interceção das retas, é obtida a estimativa do ponto triplo. A curva de fusão/solidificação é estimada através do ponto de fusão e do ponto triplo. Com o valor do ponto triplo, as constantes a e b da equação de estado de Van-der-Walls são calculados pela equação 5.21 e 5.22. Os valores de entalpia, do ponto triplo e constantes de Van-der-Walls encontram-se na Tabela 5.4 e na Tabela 5.5. A energia de ligação por célula, calculada através da equação 5.31, encontra-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Entalpia e entropia de sublimação, evaporação e fusão do 2,4,6-TCA

	Sublimação	Evaporação	Fusão
Entalpia (kJ/mol)	113,15 ^a	52,78 ^a 46,354 ^c	177,29 ^a
Entropia (kJ/K mol)	0,350 ^a	0,160 ^a	----

Tabela 5.4: Ponto triplo e constantes a e b da equação de Van-der-Walls do 2,4,6-TCA

Ponto triplo (mbar;K)	0,5; 317,5 ^a
a (m ⁶ mbar mol ⁻² 10 ¹⁰)	5,88 ^a
b (m ⁶ mol ⁻¹ 10 ⁴)	6,6 ^a

Tabela 5.5: Energia de ligação por mole de célula da fase sólida e da fase líquida do 2,4,6-TCA

	Fase sólida	Fase líquida
Energia de ligação (kJ/mol.célula)	226 ^a	105,6 ^a

a: valores estimados com os pontos de pressão de vapor obtidos experimentalmente (18°C e 25°C)

b: valor teórico retirado da referência (17)

A pressão de vapor do 2,4,6-TCA é de 0,02mbar à temperatura ambiente. O seu ponto triplo é aproximadamente 0,6mbar e 45°C que, até à data, não se encontra calculado ou medido em nenhuma fonte literária. Conhecendo a pressão de vapor à temperatura que se realizou o trabalho, é possível obter diluições com uma determinada concentração pela razão de pressões parciais entre o TCA e o gás onde se encontra diluído. Para além do valor de pressão de vapor, este estudo permitiu ainda calcular grandezas como constantes de Van-der-Walls e energia de ligação, entalpia e entropia, embora devido às aproximações realizadas (em particular para a entropia da fase líquida), estes valores possam ser consideravelmente distantes do seu valor real.

Capítulo 6- Estudo da emissão iónica

Os primeiros estudos sobre a emissão termiônica de iões positivos remontam da década de 1920. Irving Langmuir e K.H. Kindom realizaram estudos num emissor que consistia num filamento de tungsténio imerso no vapor de um metal alcalino, tipicamente cézio (18). Ao aquecer o filamento de tungsténio acima de uma determinada temperatura, os átomos alcalinos que contra ele chocavam eram ionizados. A aplicação de um campo elétrico originava uma corrente iónica positiva que, à semelhança da emissão termiônica de eletrões, a densidade de corrente depende exponencialmente do inverso da temperatura do filamento, até ser atingida saturação se o campo aplicado for fraco.

Esta corrente de saturação é independente da temperatura do filamento e segue a lei de Child-Langmuir. O efeito de saturação é conhecido como efeito de carga espacial. Para o ultrapassar é necessário aplicar campos elétricos elevados, superiores a cerca de 2000V/cm (19), quando se observa o efeito de Schottky. Neste trabalho, a corrente estudada encontra-se limitada pelo efeito de carga espacial.

Os aluminossilicatos emitem iões positivos quando aquecidos. A densidade de corrente iónica é aumentada ao aplicar um campo elétrico na superfície do emissor, ao diminuir a função de trabalho da superfície do emissor. Este aumento é mais significativo quando o campo elétrico aplicado é de alta tensão e em regime alternado, observando-se o efeito de Schottky (25kV e frequência da ordem dos mHz). J. Mathossian e M. Seidl, em 1982, estudaram a diminuição da função de trabalho pela contaminação da superfície de gases electronegativos, no regime de Schottky. A Figura 6.1 representa a montagem experimental usada. O emissor utilizado foi mordenite de cézio. A superfície do emissor estava a 1mm de uma rede de tungsténio, à qual foi aplicada uma tensão alternada de 2 a 15kV e frequência da ordem de MHz. A corrente foi coletada numa gaiola de Faraday a 200 V, a temperatura foi medida com um pirómetro ótico, e os iões foram analisados por um espectrómetro de massa. Para a zeolite limpa, foram obtidas curvas isotérmicas da corrente iónica em função do potencial aplicado, representadas pelas linhas a cheio. A linearidade entre a densidade de corrente e a raiz do potencial aplicado mostra que a corrente é descrita pelo efeito de Schottky, para potenciais superiores a 6kV, dado por:

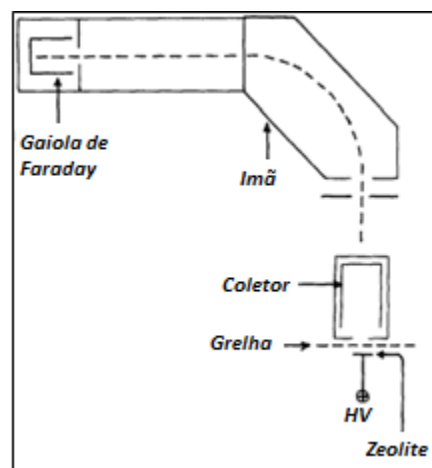


Figura 6.1: : Esquema da montagem experimental da referência (26)

O emissor foi aquecido a 780°C e introduzido na câmara flúor a uma pressão 10^{-3} Torr durante um intervalo de tempo de 5 minutos, após o qual o gás foi bombeado. Foram obtidas novamente curvas isotérmicas, representadas pelas linhas a tracejado na Figura 6.1.

O aumento relativo de corrente a 780°C é de 1300 e a 1100°C é de 5. Este efeito é permanente e a superfície apenas é restaurada para o estado inicial, quando a superfície é aquecida a uma temperatura suficientemente alta para dessorver as partículas do gás. A Figura 6.2 mostra a evolução da corrente contaminada com o tempo.

Para o instante $t=0$, a superfície da zeolite está livre de contaminação, a 816°C e 11kV. É introduzido gás na câmara durante 2 minutos e de seguida bombeado até à pressão de gás residual 10^{-6} mbar. A corrente aumenta três ordens de magnitude mas não é alterada pela introdução de mais gás, como é mostrado até

ao instante $t=14\text{min}$. A dependência da corrente com o tempo é registada durante 40 minutos, não havendo um decréscimo significativo. A superfície é então aquecida a 1300°C e a corrente diminui.

Foram estudados vários gases como oxigénio, cloro e o freon. As diferentes curvas da densidade de corrente em função do inverso da temperatura são mostradas na Figura 6.3::

Os autores deste trabalho usaram a equação de Richardson-Dushman para descrever a dependência da corrente iónica com a temperatura, pelo que o eixo vertical é a densidade de corrente dividida pela raiz da temperatura. A variação das funções de trabalho foram calculadas usando a mesma equação para cada gás. A variação máxima encontra-se na tabela X, onde A/A_0 é a razão entre os fatores pré-exponenciais da equação de Richardson-Dushman (A_0 refere-se à emissão

limpa).

Neste trabalho, os autores concluíram que a contaminação de gases halogenados na superfície de um aluminossilicato pode aumentar a densidade de corrente até mil vezes e no caso do flúor, a função de trabalho diminui para o valor de $0,1\text{eV}$. O aumento de corrente está relacionado com a diminuição da função de trabalho, devido à formação de uma dupla camada na superfície do emissor. Embora o efeito seja menor, o cloro produz o mesmo tipo de efeitos na corrente iónica que o flúor. Assim, a deteção de gases halogenados contendo cloro na sua composição pode ser realizada pela contaminação da superfície de um emissor de iões alcalinos. O 2,4,6-TCA é composto por 3 átomos de cloro que deverão reagir com a superfície do emissor alcalino a elevada temperatura, criando uma dupla camada na sua superfície e aumentando a corrente iónica devido à diminuição da função de trabalho.

No presente trabalho, a configuração final da montagem experimental consiste numa fonte de iões Spectra-Mat 600 suportada por um disco de aço inoxidável onde é aplicado o potencial positivo de extração. A corrente iónica é coletada numa gaiola de Faraday soldada, num suporte de aço inoxidável, e situa-se a uma curta distância da superfície emissora ($1,5\text{cm}$). A montagem foi posta em vácuo da ordem de 10^{-7}mbar . A corrente foi primeiro estudada em vácuo, corrente “limpa”, sem admissão de gás. Depois é estudado o efeito de gases halogenados, esperando-se que a adsorção das espécies eletro-negativas na superfície do emissor estimule a corrente iónica.

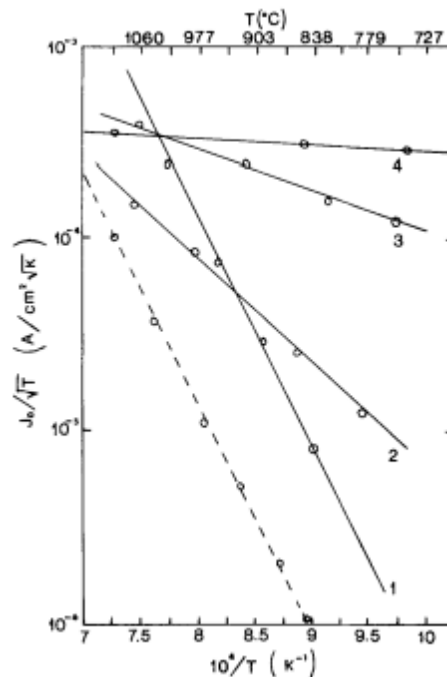


Figura 6.2 Evolução da corrente iónica com o tempo. (26)

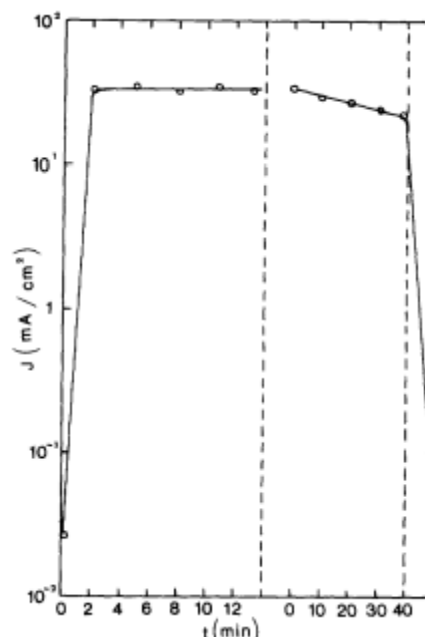


Figura 6.3: : Reta do logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura para vários gases adsorvidos na superfície: linha tracejada – emissão “limpa”, 1-oxigénio, 2-cloro 3-freon 4- fluór (26)

6.1 Fundamentos teóricos

6.1.1 Lei de Child-Langmuir

O efeito de carga espacial foi proposto em 1911 por Child que descreveu a corrente de íons positivos em estado estacionário entre duas placas infinitamente grandes separadas por vácuo. Child chegou a uma solução analítica através da equação de Poisson, concluindo que a corrente iônica atinge um limite que depende da potência de $3/2$ do potencial aplicado entre as placas, do inverso do quadrado da distância que as separa e do inverso da raiz da massa do íon. O limite de corrente existe porque à medida que a densidade de corrente aumenta, o campo entre as placas diminui, i.e., o campo elétrico externo é blindado pelo campo electrostático das partículas carregadas. Neste estado de equilíbrio, o campo na placa emissora é nulo. Em 1913, Langmuir chegou à mesma equação (20).

A lei de Child-Langmuir foi usada para estudar descargas em gases ionizados e a física dos plasmas nos anos de 1920. O aumento da corrente em regime estacionário com a potência de $3/2$ do potencial aplicado é uma lei aplicada a vários ramos da física, como a física de plasmas, física de aceleradores e física das micro-ondas de alta potência.

A Figura 6.4 representa esquematicamente a configuração do emissor e do coletor. A superfície do emissor está separada do coletor por uma distância d .

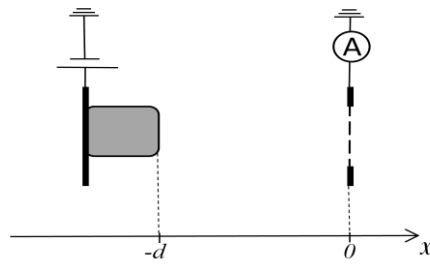


Figura 6.4: Esquema da emissão de íons. A representa o amperímetro que lê a corrente e está ligado à rede; d é a distância entre a rede e superfície emissora.

A equação de Poisson é:

$$\nabla^2 \phi(x, y, z) = -\frac{\rho(x, y, z)}{\epsilon_0} \quad (6.1)$$

ϕ é o potencial, ρ é a densidade de carga espacial e ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo

Considerando apenas uma dimensão:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0} \quad (6.2)$$

Da conservação de energia:

$$E_{cin} = E_{pot} \quad (6.3)$$

$$\frac{1}{2} m v^2(x) = \phi |q| \quad (6.4)$$

$$v(x) = \sqrt{\frac{2|q|}{m}} \phi^{-\frac{1}{2}} \quad (6.5)$$

Em estado estacionário, a densidade de corrente J não depende do tempo:

$$\frac{dJ(x)}{dt} = 0 \quad (6.6)$$

A densidade de corrente é constante no tempo e no espaço. Da conservação de fluxo:

$$J_{sat} = \rho(x)v(x) \quad (6.7)$$

Então:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{J_{sat}}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2|q|}} \phi^{-\frac{1}{2}} \quad (6.8)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \beta \phi^{-\frac{1}{2}} \quad (6.9)$$

Para resolver a equação diferencial, usa-se a seguinte mudança de variável:

$$\frac{d\phi}{dx} = \phi' \Rightarrow dx = \frac{\phi'}{d\phi} \quad (6.10)$$

Então:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \phi' = \beta \phi^{-\frac{1}{2}} \quad (6.11)$$

$$d\phi' = \beta \phi^{-\frac{1}{2}} dx \quad (6.12)$$

$$\phi' d\phi' = \beta \phi^{-\frac{1}{2}} d\phi \quad (6.13)$$

Esta é uma equação de variáveis separáveis. Integrando:

$$\phi'^2 = 4\beta\phi^{\frac{1}{2}} + C \quad (6.14)$$

Aplicando as condições de fronteira:

1) O campo elétrico e o potencial são nulos na superfície do emissor:

$$E = -\frac{d\phi}{dx} = \phi' \Rightarrow \phi'(x=0) = 0 \quad (6.15)$$

$$\phi(x=0) = 0 \quad (6.16)$$

A constante de integração C é por isso nula e a energia potencial pode ser isolada:

$$\phi' = 2\beta^{\frac{1}{2}}\phi^{\frac{1}{4}} \quad (6.17)$$

$$\frac{d\phi}{dx} = 2\beta^{\frac{1}{2}}\phi^{\frac{1}{4}} \quad (6.18)$$

$$\phi^{\frac{3}{4}} = \frac{3}{2}\beta^{\frac{1}{2}}x \quad (6.19)$$

2) O potencial no coletor é constante e de valor V:

$$\phi(x=d) = V \quad (6.20)$$

$$V^{\frac{3}{4}} = -\frac{3}{2}\beta^{\frac{1}{2}}d \quad (6.21)$$

$$J_{sat} = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2|q|}{m}} V^{\frac{3}{2}} \frac{1}{d^2} \quad (6.22)$$

A lei de Child-Langmuir assume que os eléctrodos são planos, paralelos e infinitamente grandes, pelo que o campo é constante entre as placas. As placas têm por isso de ter uma dimensão suficientemente grande relativamente à distância que as separa. As partículas têm velocidade inicial nula e não dispersam. A tensão no coletor mantém-se constante garantindo o estado estacionário.

A simulação das linhas de campo e das equipotenciais na montagem experimental usada foi feita em SIMION e está representada na Figura 6.5.

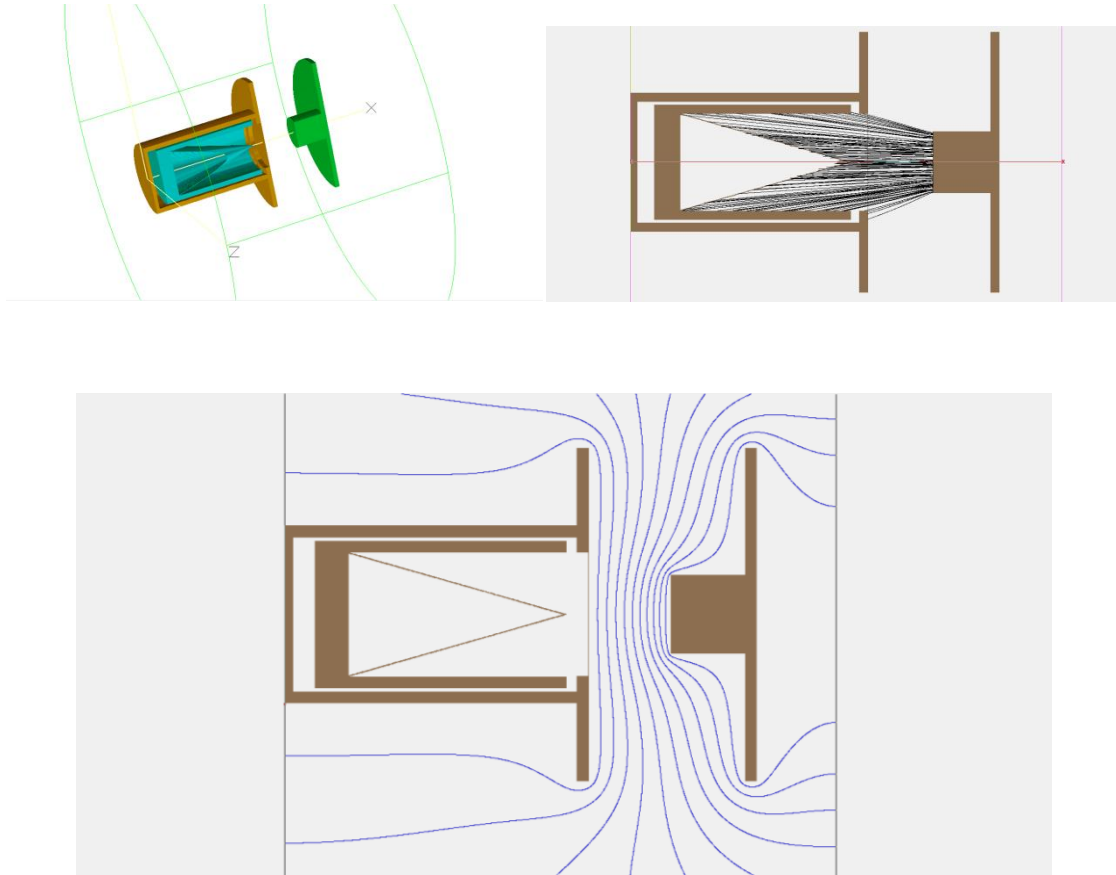


Figura 6.5: Simulação dos campos eléctricos. Em cima à esquerda, representação tridimensional do emissor e gaiola de Faraday. As diferentes cores representam potenciais diferentes (verde: potencial de extração=100V, azul: potencial da gaiola e castanho, 0V). Em cima à direita, corte 2D com a trajetória dos iões de sódio para 100V de extração (velocidade inicial nula). Em baixo, linhas equipotenciais para 100V de extração. O tubo de gás não está representado e a sua influência não é considerada.

Pela Figura 6.5, em cima e à direita, verifica-se que não há perdas da corrente, isto é, a corrente emitida pelo emissor não sofre uma dispersão significativa e por isso é a igual à corrente colectada. O campo eléctrico entre a entrada da gaiola e a superfície do emissor é constante, o que verifica a condição de regime estacionário da equação de Child-Langmuir.

6.1.2 Equação de Saha-Langmuir

A equação de Saha-Langmuir descreve o grau de ionização de um gás através do valor do coeficiente de ionização. Meghnad Saha (1893-1956) propôs inicialmente a equação para resolver um problema da astrofísica. Na década de 1900-1910, o espectro de emissão das estrelas era uma recente matéria de estudo. Embora a grande maioria das estrelas radiasse numa banda, alguns espectros apresentavam pequenas

variações que Russell, da universidade de Princeton, julgava dever-se a diferenças de temperatura nos gases estelares, mas não tinha nenhuma justificação. Saha confirmou que a temperatura dos gases estelares é o único fator responsável pelas variações dos seus espectros de absorção. A equação de Saha permite calcular a razão entre partículas de um gás ionizado em estados de ionização consecutivos, em função da temperatura:

$$\frac{n_{i+1}n_e}{n_i} = \frac{2}{\Lambda^3} \frac{g_{i+1}}{g_i} \exp\left(-\frac{\epsilon_{i+1} - \epsilon_i}{kT}\right) \quad (6.23)$$

n_i, n_{i+1} e n_e são os fluxos de partículas no estado $i, i+1$ e de eletrões, respetivamente. g_i e g_{i+1} são as degenerescências dos respetivos estados, ϵ_i e ϵ_{i+1} as suas energias e Λ é o comprimento de Broglie térmico de um eletrão T é a temperatura absoluta e k a constante de Boltzman. A classificação das estrelas era até então feita através de um código aleatório de letras, a escala alfabética de Harvard, que foi substituída por uma escala de temperatura.

Em 1923, Langmuir e Kingdom estudavam a ionização de gases alcalinos por meio de um filamento quente e chegaram a uma expressão para o coeficiente de ionização, baseando-se em argumentos termodinâmicos (21), similar à equação de Saha:

$$\alpha = \frac{N^+}{N^0} = \frac{g^+}{g^0} \exp\left(-\frac{\Psi - W}{kT}\right) \quad (6.24)$$

g^+/g^0 é a razão de pesos estatísticos. Esta equação considera que o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico. Para conhecer o valor do coeficiente de ionização, seria necessário conhecer o valor do fluxo de partículas positivas e o fluxo de partículas neutras, tal como mostra a equação 6.24. A função de trabalho seria facilmente calculada. O fluxo de partículas positivas é proporcional à corrente iónica positiva, mas não há informação disponível sobre o fluxo de partículas neutras.

Para calcular a função de trabalho, recorre-se então a uma aproximação da equação 6.25 (22). Resolvendo em ordem a N^+ :

$$N^+ = N^0 \frac{g^+}{g^0} \exp\left(-\frac{\Psi - W}{kT}\right) \quad (6.25)$$

Se o fluxo de partículas neutras for constante, a corrente iónica é proporcional à constante de Boltzman:

$$\ln(I) \propto -\frac{\Psi - W}{kT} \quad (6.26)$$

Esta aproximação é válida num determinado intervalo de temperatura, onde o fluxo de partículas neutras é constante e o coeficiente de ionização é baixo. A região de linearidade deve ser observável num pequeno intervalo de altas temperaturas (22), e a amostra deverá ter um potencial de ionização superior em 0,3 eV à função de trabalho (22)

6.1.3 Ionização em superfície

A evaporação superficial é o processo pelo qual partículas são ionizadas quando interagem com uma superfície sólida a uma determinada temperatura. O potencial de ionização da partícula e a função de trabalho da superfície têm valores que permitam que ocorra. O fluxo de átomos pode-se dever à difusão do interior do emissor para a superfície ou à adsorção de gases exteriores, que são ‘evaporados’ como iões. No equilíbrio, a taxa de partículas difundidas do interior e absorvidas do exterior é igual. O feixe de partículas neutras e ionizadas é, respetivamente (23):

$$N^0 = CD_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), N^+ = CD_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (6.27)$$

As constantes E_i e E_0 são as energias de desorção das partículas neutras e dos iões, D_0 e D_i são constantes que não dependem da temperatura e C é a concentração de partículas na superfície do corpo sólido. A razão entre elas é:

$$\alpha = \frac{D_+}{D_0} \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{kT}\right) \quad (6.28)$$

A Figura 6.6 representa as interações entre partículas neutras (P) e iões (P^+) e a superfície do corpo sólido. A ionização da partícula P ocorre com a transferência dos eletrões para o interior do corpo sólido. A energia necessária para que a partícula P ionize na partícula P^+ é a diferença entre a função de trabalho da superfície do corpo sólido e o potencial de ionização da partícula P. Para a ionização de partículas positivas, a diferença entre as energias de desorção de partículas neutras e carregadas corresponde a:

$$E_i - E_0 = \Psi - W \quad (6.29)$$

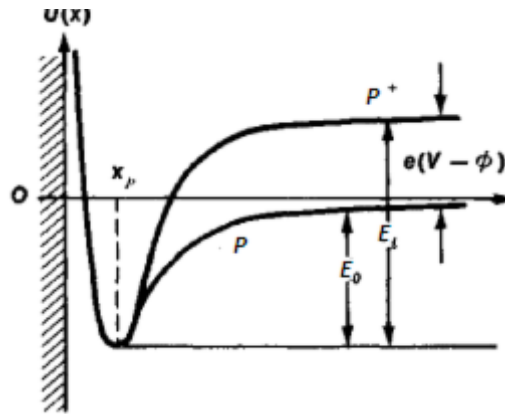


Figura 6.6: : Curvas de potencial da interação de partículas carregadas (P^+) e partículas neutras (P), com uma superfície, onde x representa a distância das partículas à superfície do corpo sólido, x_p é a distância de equilíbrio e E_0 e E_i são energias de desorção das partículas neutras e carregadas, respetivamente. Adaptado da referência (23)

Substituindo 6.29 na equação 6.28 obtém-se a equação de Saha-Langmuir. Se o potencial de ionização é maior do que a função de trabalho, o coeficiente de ionização aumenta com o aumento da temperatura.

As energias de desorção dependem da concentração de partículas adsorvidas C . E_i aumenta com N e E_0 diminui, de maneira geral. Como C também depende da temperatura (24), há um limiar de temperatura que define o intervalo onde $E_0 > E_i$ ($W > \Psi$) e onde $E_i > E_0$ ($\Psi > W$). Se $E_0 > E_i$, então o coeficiente de ionização diminui com o aumento de temperatura. A Figura 6.7 mostra a relação entre o coeficiente de ionização e o sinal da diferença entre E_i e E_0 . (23)

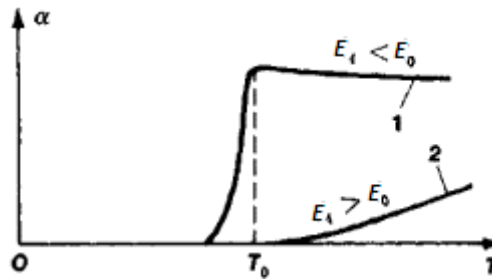


Figura 6.7: Dependência característica do grau de ionização α em função da temperatura, em estado estacionário. Na curva 1, o calor de desorção dos iões é maior do que das partículas neutras e na curva 2, verifica-se a relação contrária. T_0 é o limiar de temperatura a partir da qual, para a curva 2, ocorre ionização superficial ou, para a curva 1, o grau de ionização decresce com a temperatura. Adaptado da referencia (23)

Dobretsov aplicou à ionização superficial ideias de Gourney, sobre os estados eletrônicos de um sistema formado por átomo e a superfície de um metal. A aproximação de um átomo a uma superfície metálica altera o potencial de ionização de valor discreto Ψ do átomo isolado para uma distribuição contínua $\Psi(x)$, função da distância do átomo à superfície metálica. O máximo da distribuição $\Psi(x)$ desloca-se relativamente ao valor discreto Ψ que depende, tal como a largura da distribuição, da distância a que se encontra o átomo da superfície metálica. Quanto mais curta é a distância, maior é o deslocamento e quando x tem a ordem do raio atômico, ocorre uma troca de eletrões entre o metal e o átomo, tornando-se indistinguível o estado iónico e atômico. O átomo é ionizado quando o seu eletrão encontra-se na banda do metal e se se encontrar na banda do átomo, a sua carga é nula.

Para átomos eletropositivos (com tendência a ceder electrões), a probabilidade do eletrão ser absorvido pelo metal diminui com o aumento da distância e é nula à distância $x = x_0$. A ionização superficial depende das probabilidades relativas do átomo estar a uma distância inferior à distância crítica x_0 e a do átomo ou ião evaporar da superfície metálica (21).

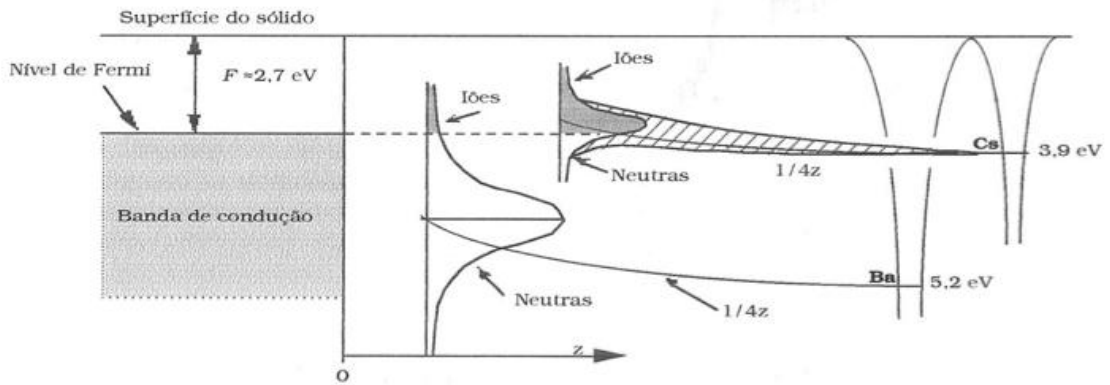


Figura 6.8: Efeito do potencial de ionização de uma partícula quando se aproxima da superfície de um metal. V é a função de trabalho do metal. A energia de ionização de valor discreto Ψ torna-se numa distribuição $\Psi(x)$ quando se aproxima e o valor médio desloca-se relativamente ao valor discreto (21).

6.1.4 Adsorção de Stern e Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir descreve a dependência da fração do composto que é adsorvido numa superfície ou seja a cobertura, com a pressão. A isotérmica de Langmuir é o modelo de adsorção mais simples, onde se considera que apenas se forma uma monocamada de partículas adsorvidas, que as partículas não interagem entre si e que o número de zonas de adsorção disponíveis não varia com quantidade de partículas adsorvidas. Em equilíbrio termodinâmico, a cobertura (θ) é função da pressão (p) é dada por:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (6.30)$$

A equação (6.30) aplica-se quando a adsorção é não dissociativa. Caso contrário, a cobertura é dada por:

$$\theta = \frac{bp^{(\frac{1}{n})}}{1 + bp^{(\frac{1}{n})}} \quad (6.31)$$

A constante n representa o número de partículas em que a molécula inicial é dividida.

A construção da relação entre a cobertura e a pressão do gás permite extrapolar se a adsorção é ou não dissociativa. Assume-se que a cobertura de valor 1 (100%) corresponde à estabilização da corrente iónica,

já que quando se atinge uma corrente constante a superfície do emissor não tem capacidade para adsorver mais partículas do gás.

A adsorção de partículas de um fluido carregadas numa superfície sólida foi primeiro estudada por Helmholtz, que descreveu a superfície como um condensador de placas paralelas. A queda de potencial entre a distância que separa a superfície do corpo sólido e a camada de partículas adsorvidas é linear. A limitação deste modelo está em considerar o fluido como uma placa rígida de um condensador, já que as partículas de um fluido, líquido ou gás, movem-se livremente devido à difusão térmica enquanto as partículas de um sólido estão confinadas em determinadas posições.

O modelo de Gouye-Chapman introduziu a noção de camada difusa, que considera que a densidade de carga varia com a distância (25). O corpo sólido adsorve as partículas carregadas na sua superfície e forma-se uma camada próxima da superfície com uma determinada espessura. A queda de potencial da superfície através da camada difusa cai exponencialmente. O modelo de Gouye-Chapman é, ainda assim, uma aproximação à realidade. Quando a concentração do fluido é elevada, o modelo falha.

A adsorção de Stern aplica o conceito do condensador de placas paralelas junto à superfície do corpo sólido, onde o potencial cai linearmente, e o conceito de camada difusa a partir de uma curta distância do corpo sólido, onde o potencial cai exponencialmente. Perto da superfície do corpo sólido, as partículas são adsorvidas na superfície, havendo por isso ligações fortes que impedem que as partículas do fluido movam-se livremente. Na camada difusa, as partículas estão ligadas à superfície do corpo sólido por forças eletrostáticas, que se tornam mais fracas com o aumento da distância.

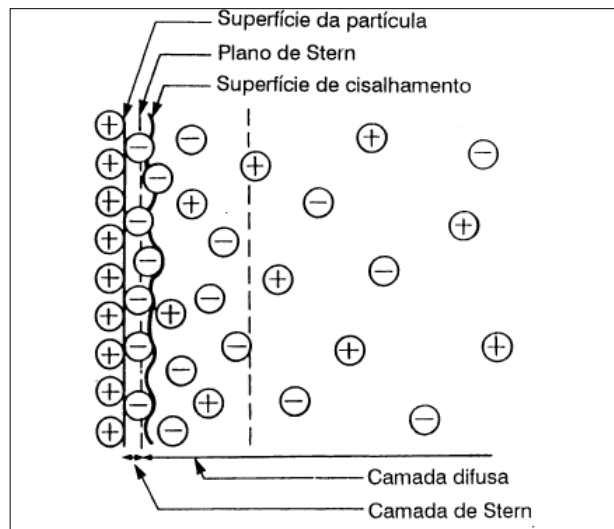


Figura 6.10: Adsorção de Stern, camada dupla até à linha tracejada (31).

A adsorção de partículas carregadas cria na superfície do corpo sólido a formação de uma distribuição de carga, criando um campo eletrostático que interage com as partículas do fluido. As partículas adsorvidas repelem partículas do sólido de carga idênticas e atraem partículas de carga oposta. A camada de partículas ligadas à superfície é a camada de Stern, separada pelo resto do fluido por um plano de cisalhamento, a partir do qual as partículas são

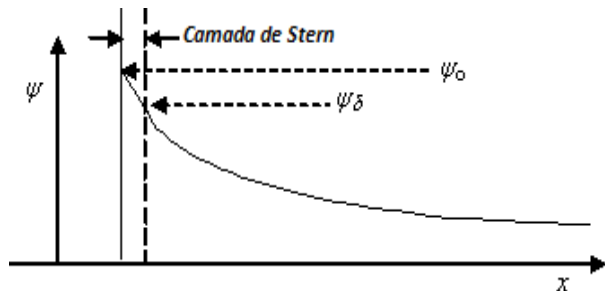


Figura 6.9: Potencial em função à distância da superfície do corpo sólido. Na camada de Stern, o potencial cai linearmente, a partir da qual, o potencial decresce exponencialmente (camada difusa) Adaptado de (32)

móveis. O potencial neste plano é chamado potencial zeta ou eletrocinético. A Figura 6.9 mostra o potencial em função da distância à superfície do corpo sólido

O sólido contém na superfície zonas de adsorção localizadas. (25). O potencial na camada segue o modelo do condensador de placas paralelas, então:

$$\frac{V_0 - V_d}{d} = \frac{V_{0d}}{d} = \frac{\sigma_d^*}{\epsilon_d} \quad (6.32)$$

V_0 e V_d são respetivamente os potenciais na superfície do sólido e no plano de Stern, d é a distância que separa a superfície do sólido do plano de Stern, σ_d^* a densidade de carga e ϵ_d a permitividade que corresponde ao produto da permitividade no vácuo e a permitividade de Stern (ϵ_{Stern}) (25). Se a adsorção das partículas seguir a isotérmica de Langmuir, a densidade de carga pode ser escrita à custa da cobertura:

$$\theta = \frac{\sigma_d^*}{\sigma_{d0}^*} \quad (6.33)$$

$$\frac{\Delta V_{0d}}{d} = \frac{d}{\epsilon_d} \sigma_{d0}^* \frac{bp}{1 + bp} = C(\sigma_{d0}^*)\theta \quad (6.34)$$

A diferença de potencial entre a superfície sólida e o plano de Stern depende linearmente da isotérmica de Langmuir.

Na superfície do emissor iónico tratado neste trabalho, as partículas eletronegativas formam uma dupla camada (26)). A adsorção de iões halogenados alterará distribuição de carga na superfície do emissor, diminuindo o intervalo de energia necessário para ionizar os átomos positivos do emissor. A função de trabalho será alterada pela adsorção de partículas, aumentando quando as partículas adsorvidas são iões negativos.

6.2 Material

Emissor Spectra-Mat 600

Este tipo de emissores foi criado em 1968 por Heinz e Reeves (27). Têm a capacidade de produzir corrente iónica com baixa potência de aquecimento.

O emissor Spectra-Mat tem uma camada porosa onde o material emissor foi fundido e onde é aquecido indiretamente. O corpo de molibbdénio que suporta a camada porosa está isolado do emissor e da cavidade de aquecimento. O emissor tem três suportes de rénio, com ângulos de 120° entre si, que servem para suportar toda a estrutura. O aquecedor é um enrolamento de molibbdénio que se encontra dentro da cavidade de alumina (Al_2O_3) de elevada pureza. A matriz emissora é um disco de tungsténio poroso soldado ao corpo de molibbdénio. O material emissor é um aluminosilicato, um mineral conhecido por ter ótimas propriedades como emissor de iões positivos. Este material emissor é colocado na superfície em quantidades controladas e fundido nos poros do tungsténio numa atmosfera de hidrogénio. O emissor é depois envolvido por um escudo cilíndrico constituído por três folhas de molibbdénio finas.

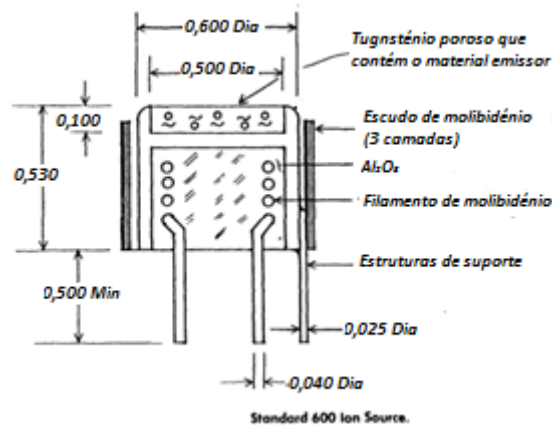


Figura 6.11: Esquema do emissor Spectra-Mat 600. Todas as unidades encontram-se em polegadas.

O feixe de iões emitido apresenta algumas impurezas nas primeiras emissões que, com o aumento da temperatura, vão desaparecendo. O feixe torna-se altamente puro após algumas horas de aquecimento (27).

.Montagem experimental

Ao longo deste trabalho foram abordadas várias montagens que foram sendo alteradas à medida que se identificaram problemas que as tornavam inviáveis. As primeiras montagens serão brevemente descritas, tal como os seus problemas e soluções encontradas. Por fim, é descrita a montagem final.

6.2.1 1ª montagem

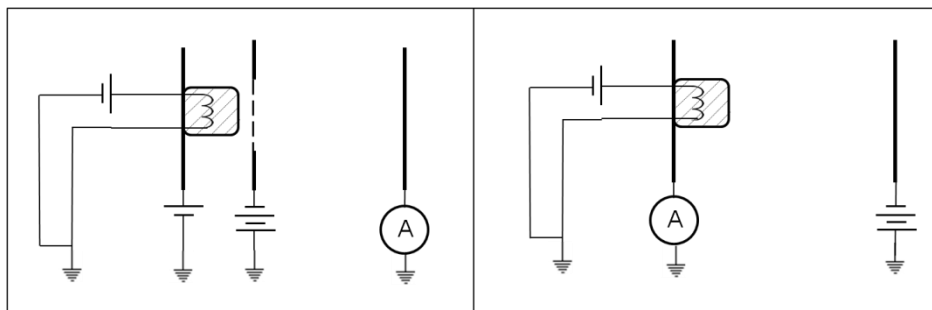


Figura 6.12: À esquerda, primeiro esquema de montagem com o emissor a baixo potencial positivo, rede com elevado potencial de extração negativos e eletrómetro ligado à terra. À direita, segundo esquema de montagem com emissor e eletrómetro em elevado potencial de extração negativo.

O emissor está a um potencial positivo, seguido de uma rede à qual é aplicada um potencial de extração negativo e por fim o coletor que consiste num disco de aço inoxidável. O potencial de extração na rede não produziu nenhum efeito observável na corrente iónica. Para medir a temperatura da superfície do emissor um termopar tipo K foi encostado na orla do emissor. No entanto a temperatura era incorretamente obtida devido ao mau contacto térmico. Na superfície do coletor formou-se uma camada isoladora que impedia a leitura da corrente e a polarização teve de ser modificada.

6.2.2 2ª montagem

Na segunda montagem, a rede foi retirada e a polarização modificada; no coletor é aplicado uma tensão de extração positiva e a corrente é lida a partir suporte do emissor. A tensão de aquecimento aplicada no filamento foi mais tarde controlada pelo computador.

O termopar foi soldado por pontos no anel metálico que rodeia a cerâmica. Como todo o corpo do emissor deverá estar em equilíbrio térmico, a temperatura neste ponto deverá ser aproximadamente a mesma da superfície emissora. O estudo realizado na referência (27) confirma que a temperatura no corpo e na superfície, medidas com um pirómetro digital e ótico, é igual. No entanto, processo de soldadura revelou-se de difícil concretização e que facilmente danificava o emissor.

Os resultados obtidos ainda assim não eram satisfatórios e indicavam que havia uma elevada contaminação no sistema cuja fonte era ainda desconhecida. Foi por isso feito *baking* à câmara durante uma noite e mantido o emissor a temperaturas elevadas durante longos intervalos de tempo, sem terem sido obtidas melhorias.

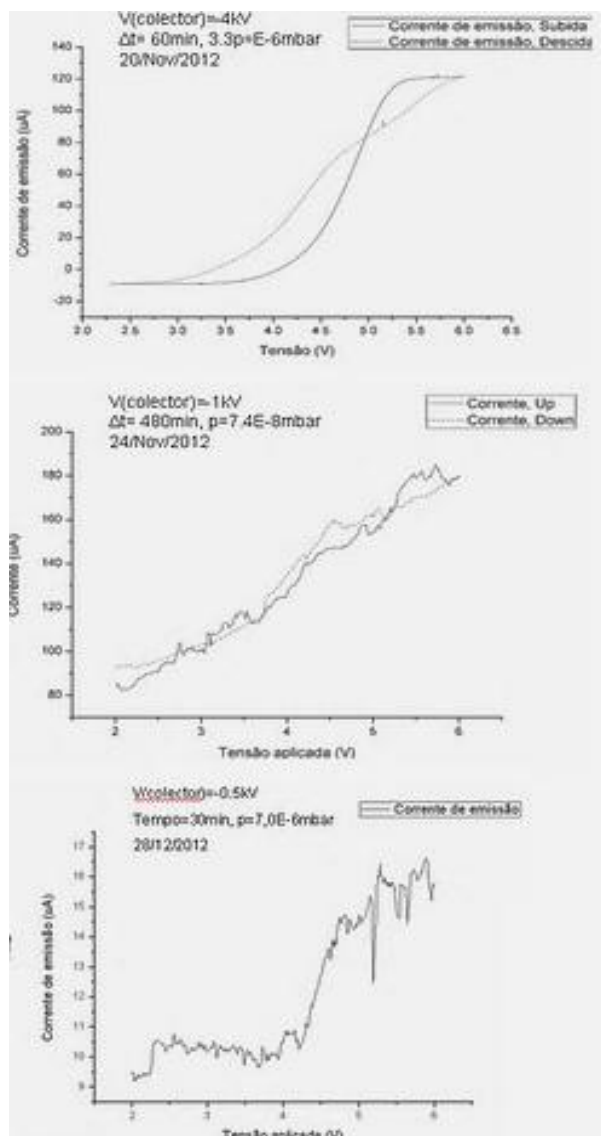


Figura 6.13: Corrente de emissão em função da temperatura (curva de histerese). As fugas de corrente entre a cerâmica suja do emissor e a chapa metálica que suporta o emissor é suficientemente grande para interferir na leitura da corrente de emissão.

Quando a superfície da cerâmica ficava contaminada havia uma corrente de fuga da cerâmica para o corpo metálico onde a corrente de emissão era medida. Esta corrente de fuga era suficientemente elevada para mascarar a corrente de emissão, tendo produzido resultados dos quais não era possível retirar conclusões.

6.2.3 Montagem final

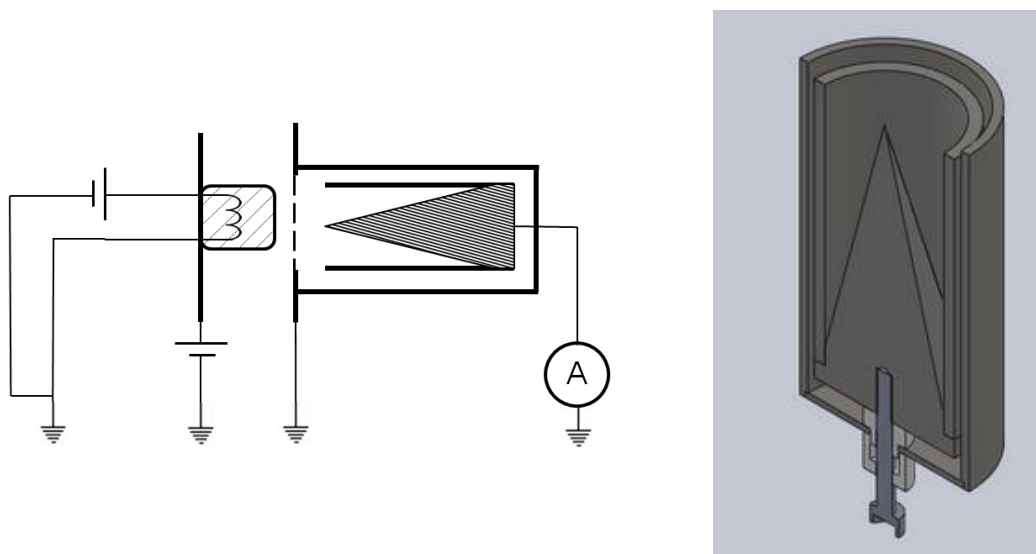


Figura 6.14: À esquerda, esquema de montagem final. O potencial de extração repulsivo, aplicado no emissor. A corrente iônica é coletada por uma gaiola de Faraday à qual o eletrômetro está ligado. À direita, gaiola de Faraday com cerâmicas para isolar do escudo e parafuso para estabelecer a ligação com a gaiola.

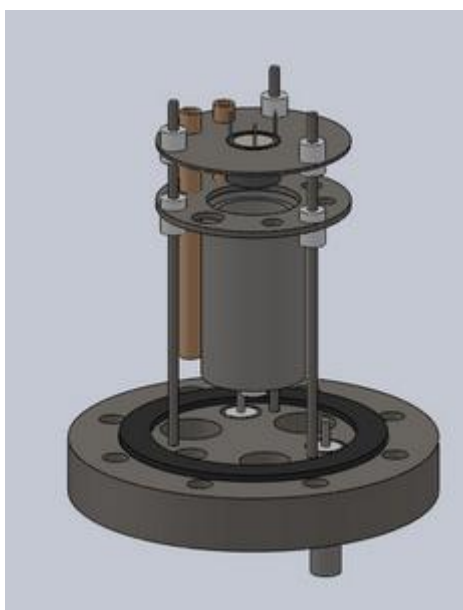


Figura 6.15: Esquema de montagem dentro da câmara com a flange, gaiola de Faraday soldada, emissor e cerâmicas. Os feedthroughs foram comprados à Kurt J. Lesker: thermocouple feedthrough type K mini-plug, dois SHV-5 feedthrough, SHV-20 feedthrough e multi-pin threaded feedthrough (4pins, 23A, 700V). Os suportes da montagem experimental e a gaiola de Faraday foram maquinados em chapas de aço inoxidável

Devido às correntes de fuga entre a cerâmica e o suporte, o esquema inicial foi retomado mas com uma gaiola de Faraday em vez de uma simples chapa metálica para recolher a corrente. O emissor anterior ficou danificado tendo sido substituído por um novo emissor, ao qual não foi soldado o termopar devido à dificuldade e ao risco de dano. A temperatura do emissor foi calculada através da relação entre a potência aplicada e a temperatura obtida na com a primeira montagem. O tubo que leva o gás à superfície emissora, por ser metálico, estava ao mesmo potencial da superfície emissora para não atrair iões. O tubo foi cortado e foi inserido no meio um pequeno de tubo de teflon, isolando o potencial de extração da flange onde o tubo estava ligado.

A tensão de aquecimento foi controlada por computador permitindo medir a corrente de emissão iônica sem admissão de gás. No entanto, não foi possível continuar a aplicar campo elétrico entre o emissor e resistência de aquecimento devido a uma tensão comum de terra entre a fonte de tensão e o computador. A fonte de tensão ficou danificada durante a reparação deste problema. Para aplicar potência ao filamento, a fonte de tensão foi substituída por outra. A Figura 6.17 mostra a montagem utilizada para o estudo da corrente com entrada de gás, a temperatura constante. A corrente foi registrada ligando o eletrômetro a um registrador.

As diluições do gás clorado em azoto foram inicialmente feitas num saco Calibond (Twist-Type Double-O-Ring (V-NPB-2/OO)), permitindo assim que o volume variasse e o fluxo de gás se mantivesse constante. Este tipo de sacos tem uma pequena válvula que só mantém estanque o interior quando a válvula está fechada. Como a válvula teria de permanecer aberta para permitir a passagem do gás, foi removida do saco e substituída por um pequeno tubo, semelhante à válvula original. Foi inserida uma anilha de *viton* dentro do saco e outra anilha metálica fora, comprimidas uma contra a outra por uma porca.

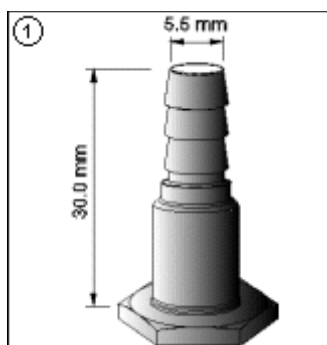


Figura 6.16: : Válvula original do saco Calibond usado

Para se obter uma determinada concentração do gás clorado em azoto, adicionou-se à linha duas seringas para medir os volumes de azoto e do composto clorado. Na Figura 6.17, encontra-se representada a montagem da linha à câmara de vácuo.

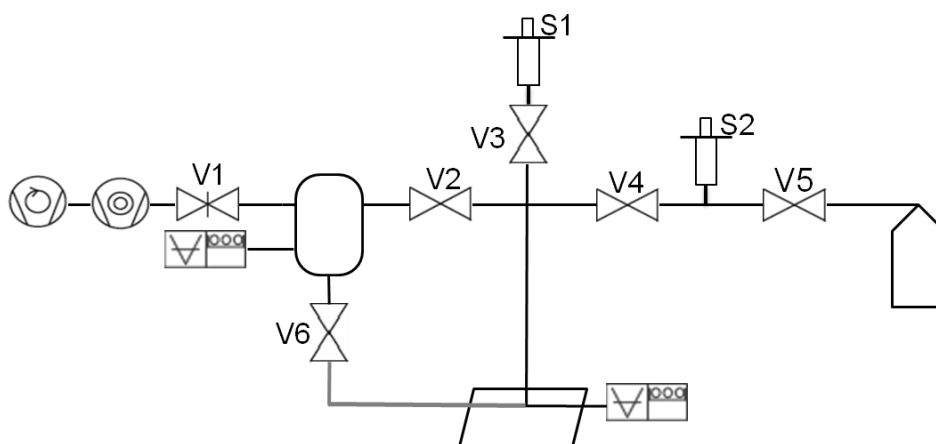


Figura 6.17: Esquema de montagem da linha de gás. V1 válvula de gaveta; V6 válvula de agulha; S1 seringa de 5ml; S2 seringa de 30ml; Penning; Piranni; Saco Calibond 1L; tubo de teflon

O composto clorado é líquido à pressão atmosférica e temperatura ambiente. Para obter a sua fase gasosa, foi inserido em vácuo um volume previamente calculado do líquido:

Sendo C a concentração do gás clorado, a razão entre moles desse gás e de azoto é:

$$\frac{n(XCl)}{n(N_2)} = C \quad (6.35)$$

A quantidade química de cada substância em função da concentração pretendida é então:

$$n(N_2) = 1 - C \quad (6.36)$$

$$n(XCl) = C \quad (6.37)$$

Utilizando a equação dos gases ideais, o volume de azoto é:

$$V(N_2) = \frac{n(N_2)RT}{p} \quad (6.38)$$

As substâncias usadas que contêm cloro estão em fase líquida à pressão atmosférica e mudam para fase gasosa quando o líquido é inserido em vácuo. Assim, para calcular a quantidade de volume do líquido a ser inserido em vácuo:

$$V(XCl) = \frac{\rho_v(XCl)}{M(XCl)n(XCl)} \quad (6.39)$$

Os volumes são medidos com recurso a seringas e a temperatura do azoto é medido com um termopar tipo K colado com fita de alumínio na seringa. A pressão do azoto é mantida a 1bar durante a sua recolha.

No entanto, a substituição da válvula pela peça e a inserção da anilha abriam pequenas fissuras no saco que, ainda que a princípio não dessem origem a fugas, aumentavam durante as sucessivas expansões e contrações a que o saco era sujeito. Por outro lado, o cloro reagiu com as paredes do saco e ao fim de pouco tempo, os sacos ficaram bastante danificados.

O recipiente usado para substituir os sacos foi um reservatório de aço inoxidável de 5 litros. Como contrapartida, como o reservatório é de volume fixo, a taxa de fluxo diminui com o decréscimo de pressão. As diluições passaram a ser feitas pela razão entre pressões parciais dos gases.

O vacuómetro utilizado para medir a pressão na linha ficou também danificado, deixando uma fuga na linha de gás. Este sensor foi então substituído por um manómetro mecânico do tipo Bourdon. A linha foi bombeada e não foram verificadas fugas. Por fim, foi adicionado à camara de vácuo um vacuómetro novo para medir a pressão na zona do emissor.

6.2.3.1 Montagem final

6.2.3.1.1 Dentro da câmara

O emissor encontra-se a uma tensão positiva e a gaiola de Faraday à terra através do electrómetro. A superfície do emissor encontra-se a 1,5cm da entrada da gaiola.

6.2.3.1.2 Aquisição de dados

A tensão de aquecimento aplicada ao filamento foi controlada pelo computador. A corrente iónica em função da tensão de aquecimento foi registada no computador.

A comunicação entre a fonte de tensão, o electrómetro e o computador foram feitas por uma placa de aquisição National Instruments 600USB. A impedância de entrada da placa (entradas analógicas) é menor que a saída analógica do electrómetro, alterando a tensão lida. Foi por isso montado um seguidor de tensão com o integrado LM741.

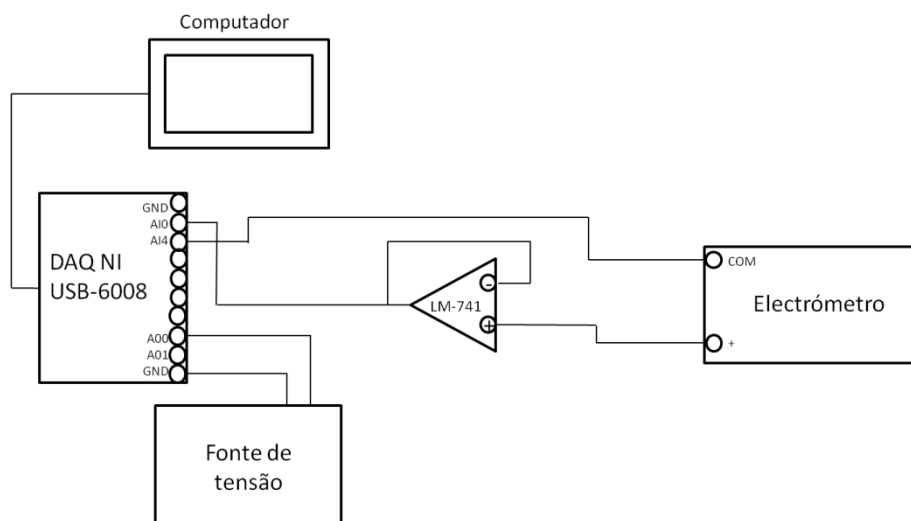


Figura 6.18: Esquema de montagem de geração de rampa controlada por computador e leitura da corrente. A insuficiente diferença de impedâncias entre a saída analógica do eletrômetro ($10k\Omega$) e a entrada da DAQ levou à implementação de um seguidor de tensão (efeito de carga). A fonte de tensão utilizada foi Turbly Thandart Instruments que gera tensões até 10V e correntes até 20A e o eletrômetro Keithley 617.

6.2.3.1.3 Programa em LabView™

O programa para controlar a tensão de aquecimento e adquirir a corrente iônica foi realizado em LabView™ com a ajuda de um Adérito Santos. Produziu-se uma rampa de tensão e a corrente foi adquirida simultaneamente. O valor da corrente medido correspondeu à média aritmética dos valores adquiridos durante o intervalo de tempo de cada passo. O utilizador definia a tensão mínima e máxima de aquecimento e o intervalo de tempo de aquisição. A tensão de aquecimento podia ser incrementada (ou decrementada) de 1,08mV e a duração de cada passo era calculada de acordo com os dados introduzidos pelo utilizador:

$$\Delta t_{passo} = \frac{\Delta t}{V_{max} - V_{min}} \times 0,0108 \quad (6.40)$$

A sequência podia ser um de três modos: crescente (up), decrescente (down) e crescente e decrescente (up&down). No modo up, a tensão sobe do valor mínimo e para quando atinge o valor máximo; no modo down, a tensão desce desde o valor máximo até ao valor mínimo. No modo up&down, a tensão inicialmente sobe e depois de atingir a tensão máxima, desce ao mesmo ritmo. A tensão de aquecimento é reposta a 0V após terminadas as rampas.

Antes de cada rampa, o programa tem uma opção de pré-aquecimento (heating). O emissor é mantido a uma tensão constante para que a temperatura estabilize. A tensão e o intervalo de tempo são definidos pelo utilizador. Quando o tempo de pré-aquecimento termina, a tensão permanece no mesmo valor.

6.2.3.1.4 Linha de gás

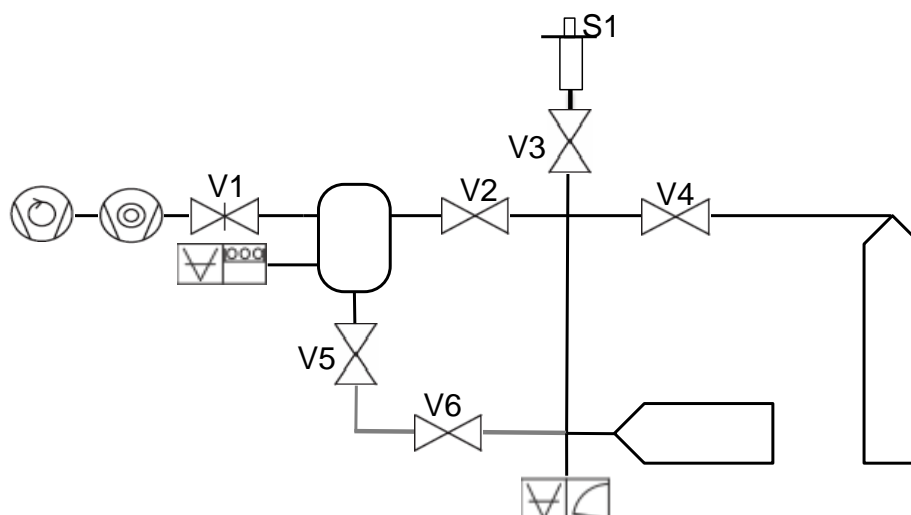


Figura 6.19: Esquema de montagem experimental da linha de gás. V1-válvula de gaveta; V5-válvula de agulha; V4, V6-válvulas on/off; V2 e V3-válvulas de ajuste fino; M1-penning; M2-Bourdon; R1-reservatório de azoto; R2-reservatório da amostra; S1-seringa 5ml

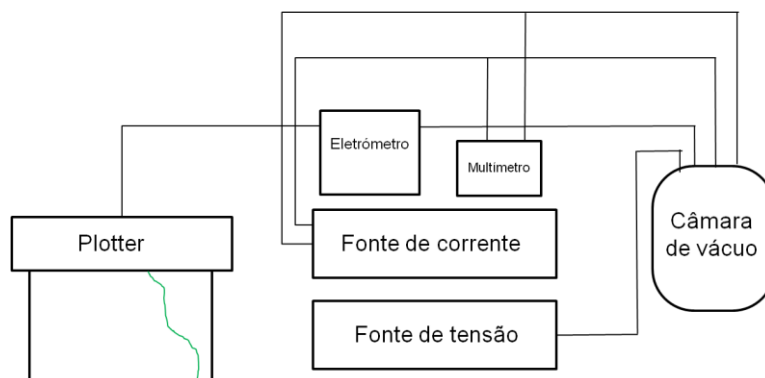


Figura 6.20: Esquema de montagem dos aparelhos de medida usados para o estudo do efeito de gases na corrente iônica. De cima para baixo e da esquerda para a direita, como indicado na figura, eletrômetro Keithley 617, um multímetro Fluke 175, registador Yokogawa 3021, fonte de corrente VG Electrovac 240 (gera correntes até 20A) e fonte de alta tensão Wallis V.C.S 103/3 (gera tensões até 10kV com 3mA no máximo)

6.3 Procedimento experimental

6.3.1 Emissões limpas

Para todas as outras emissões, foi seguido o seguinte procedimento experimental:

- 1 – Pré-aquecimento do emissor a 2,5V durante 15 minutos (potencial de extração nulo). A temperatura atingia um valor estável para este intervalo de tempo (480°C)
- 2 – A tensão foi aplicada no coletor (200V, 170V, 150V, 120V, 100V, 70V e 50V). Tensões mais elevadas provocam uma descarga entre o emissor e o sistema de controlo/aquisição pelo computador;
- 3- Aquisição de dados no modo *up*, com tensão mínima de 3V, tensão máxima de 6,5V durante 30 minutos, à exceção da curva de 200V (extração) que foi obtida para um intervalo de tensão de aquecimento entre 3,5V e 6,5V durante 60 minutos no modo *up&down*. Após uma aquisição, o emissor voltava a 2,5V para que as condições iniciais fossem semelhantes, com o potencial de extração nulo.

6.3.2 Emissões com gases halogenados

- 1 – Aquecimento do emissor
- 2 – Quando a corrente estabilizou para um determinado valor de potencial de extração, iniciou-se o registo da corrente;
- 3 – A válvula V6 foi aberta para entrar ar na câmara e a válvula V5 que regula a pressão com que o gás entra foi mantida sempre na mesma posição;
- 4- Quando a corrente estabilizou, a válvula V6 foi fechada;
- 5 – A válvula V6 foi novamente aberta após um intervalo de tempo
- 6 – A válvula V6 foi fechada
- 7 – A superfície do emissor foi limpa, aplicando 12A até que a corrente de saturação retome o valor medido nas emissões limpas (cerca de $21\mu\text{A}$)

6.4 Resultados e análise

Quando um corpo é aquecido por meio de radiação, a potência varia com a quarta potência da temperatura. Esta é a principal forma de troca/transferência de calor nas condições em que são ensaiadas as emissões. O ajuste usado dos pontos da potência em função da temperatura foi por isso polinomial de quarta ordem.

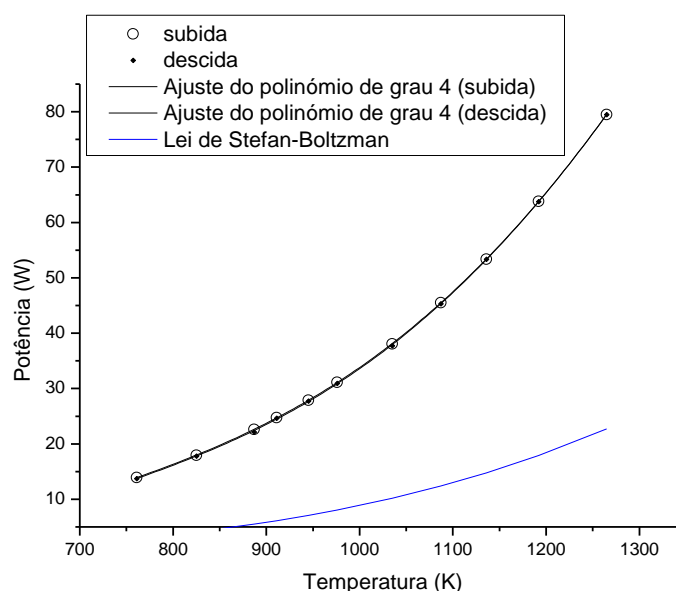


Figura 6.21: Temperatura do emissor em função da potencia de aquecimento aplicada.

Na linha a cheio, a potência foi incrementada e de seguida, na linha tracejada (sobreposta), a potência foi decrementada. A temperatura corresponde ao mesmo valor da potência em ambos os sentidos. A linha a azul corresponde à equação de Stefan-Boltzman para uma área circular com o raio de $1,41\text{cm}^2$ (considerando que apenas a área da superfície de emissão irradia e que as restantes estão isoladas). As curvas estão muito afastadas, pelo que o mecanismo de condutividade térmica também deverá contribuir significativamente.

Os dados da Figura 6.21 permitiram relacionar temperatura e potência quando o termopar já não se encontrava na montagem. Embora a temperatura tenha sido medida no corpo do emissor, a temperatura na superfície deverá ser aproximadamente igual. (27)

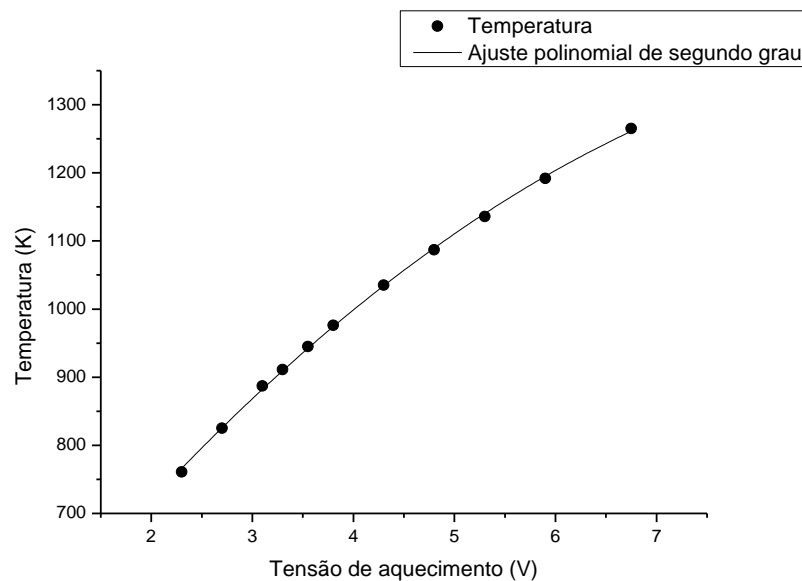


Figura 6.22: Temperatura do emissor em função da tensão de aquecimento. A relação entre a tensão e a temperatura daqui extraída foi utilizada para estimar a temperatura quando apenas se tem acesso à tensão de aquecimento aplicada ao filamento.

O ajuste entre tensão de aquecimento e a temperatura foi conseguido com uma função polinomial de segundo grau ($R=0,99943$) e permite uma relação mais simples relativamente a um ajuste de quarto grau da potência.

6.4.1 Emissões iônicas

6.4.1.1 Emissões iônicas limpas

Foram primeiro obtidas curvas da corrente em função da temperatura de emissões limpas, obtendo-se uma referência da corrente iônica à qual a corrente com contaminação de gás deve ser comparada. A pressão na câmara é da ordem dos 10^{-6} a 10^{-7} mbar. A tensão foi aplicada em regime constante e não foram aplicados campos elevados, tendo-se considerado que o regime de Schottky e a tensão alternada não são necessários ou importantes para ser observado o aumento de corrente com a introdução de gases halogenados. A verificação da lei de Child Langmuir foi estudada já que difere das condições experimentais usadas em (26). Foram obtidas curvas da corrente iônica em função da temperatura a potenciais de extração entre 50V a 200V.

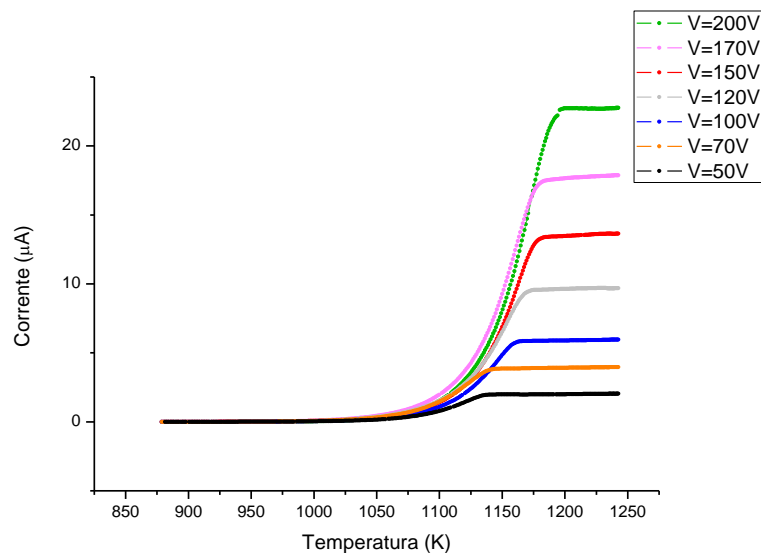


Figura 6.23: Curvas de corrente iônica em função da temperatura. Cada curva tem um potencial de extração diferente, mostrado no canto superior direito da ilustração.

As correntes obtidas encontram-se no intervalo das décimas de microamperes até cerca de $23\mu\text{A}$. A corrente é aproximadamente nula até cerca de 1050K, considerando-se que neste intervalo não há emissão. A corrente cresce exponencialmente com a temperatura até atingir a saturação, que ocorre entre 1175K e 1200K. A 1200K, todas as curvas representadas atingiram o patamar de saturação.

6.4.1.2 Verificação da lei de Child-Langmuir

A Figura 6.24 mostra a relação entre a corrente de saturação e a correspondente potência de $3/2$ do potencial de extração.

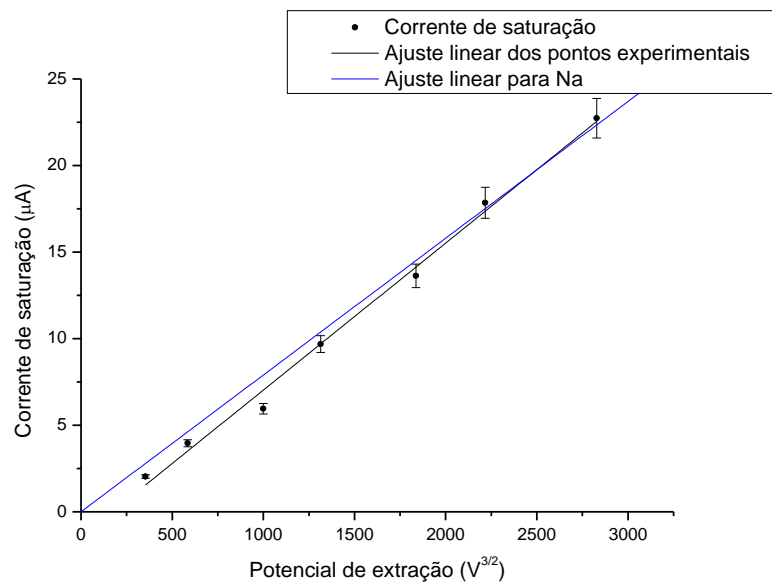


Figura 6.24: Lei de Child-Langmuir: os pontos representam as correntes de saturação a diferentes potenciais de extração. A linha preta é o ajuste linear dos pontos obtidos experimentalmente e a linha azul a reta calculada da lei de Langmuir-Child para a massa do Na

Tabela 6.1: Corrente de saturação e respetivo potencial de extração

Potencial de extração (V)	Corrente de saturação (μA)
200	22,73
170	17,84
150	13,63
120	9,67
100	5,94
70	3,96
50	2,03

Verifica-se que as correntes de saturação seguem a lei de Child-Langmuir. A corrente de emissão está por isso limitada pelo efeito de carga espacial.

Com os dados recolhidos, é possível determinar a espécie iónica através da sua massa, pois conhecendo a área da superfície do emissor e a sua distância ao coletor, o declive depende apenas da massa do ião M .

$$A_{sup} = \frac{1,41^2 \pi}{4} cm^2, \quad d = 1,5 cm$$

Então:

$$I_{sat} = \frac{1}{\sqrt{M}} \times 1,545 \times 10^{-15} V^{\frac{2}{3}} \mu A \quad (6.41)$$

O declive da reta da lei de Child-Langmuir permite assim perceber que ião está a ser emitido. Para cada massa do átomo alcalino, o declive b é dado por:

$$b = \frac{1}{\sqrt{M}} \times 1,545 \times 10^{-15} \left(\mu A V^{-\frac{2}{3}} \right) \quad (6.42)$$

Tabela 6.2 : Declive da reta da lei de Child-Langmuir para diferentes elementos utilizando a equação (6.42). O erro percentual é relativo à diferença entre o declive obtido e o declive usando as respetivas massas.

Elemento	Massa (10^{-26} kg)	b	Erro %
Césio (Cs)	21,9	0,00330	54
Potássio (K)	6,49	0,00606	29
Sódio (Na)	3,82	0,00790	7
Lítio (Li)	1,16	0,0143	-68

O elemento que melhor se ajusta ao declive é o sódio. Na Figura 6.24, a linha azul é a reta com o declive calculado para a massa do sódio.

Os valores de corrente de saturação para potenciais mais baixos encontram-se a uma maior distância da reta do sódio. A emissão iónica depende da função de trabalho que, por sua vez, depende fortemente da contaminação da superfície, que não é uniforme ao longo da superfície emissora. A função de trabalho de uma superfície é uma combinação do efeito de várias zonas com funções de trabalho locais que compõem

essa superfície (22). Os campos elétricos aplicados (entre 30V/cm e 135V/cm) não deverão influenciar pois são considerados fracos. Os potenciais de extração mais altos exigem uma temperatura maior para ser atingida a saturação. Estas temperaturas mais elevadas permitem que a superfície do emissor contenha menos impurezas e que a heterogeneidade das funções de trabalho locais diminua.

6.4.1.3 Verificação da equação de Saha-Langmuir

A equação de Saha-Langmuir permite, dentro de determinadas condições, calcular a função de trabalho da superfície emissora, quando se conhece o valor do potencial de ionização. A Lei de Child-Langmuir permitiu através do declive da reta identificar o ião através da sua massa. Desta maneira, o potencial de ionização foi conhecido e pela equação de Saha-Langmuir, a função de trabalho foi calculada. Sem o conhecimento da massa do ião, não teria sido possível calcular a função de trabalho através da equação de Saha-Langmuir. As curvas da corrente iónica em função do inverso da temperatura permitem assim obter um valor aproximado da função de trabalho, pelo que a validação da equação de Saha-Langmuir será de seguida verificada. A Figura 6.25 mostra a relação descrita na equação 6.23 para o potencial de 150V:

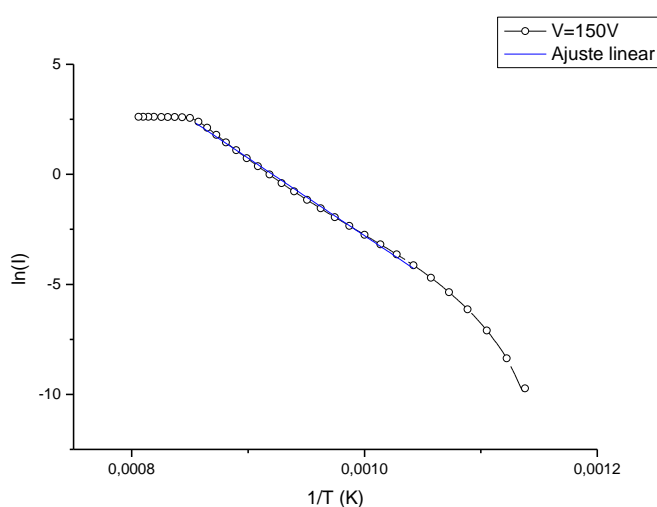


Figura 6.25: Logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura. Potencial de extração, 150V. Este gráfico mostra o comportamento típico que se observa para as restantes curvas a potências de extração entre 50V e 200V

Observa-se que antes da saturação, a curva apresenta essencialmente duas regiões. Para baixas temperaturas, o módulo do declive é maior e diminui com o aumento de temperatura. Apenas na região das altas temperaturas e antes da saturação a equação 6.26 é aplicável. Este comportamento repete-se em todas as outras curvas do logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura, para os diferentes potenciais de extração. Pelo declive da reta, conhecendo o potencial de ionização do sódio (5,139eV) que é considerado constante, é calculada a função de trabalho. A Tabela 6.3 mostra os resultados da função de trabalho, onde o potencial de ionização foi considerando constante e a emissão em equilíbrio térmico.

Tabela 6.3: Função de trabalho calculada pela equação 6.23 e correspondentes potenciais de extração

Potencial de extração (V)	Função de trabalho (eV)
200	1,58
170	2,10
150	2,08
120	2,03
100	2,13
70	2,07
50	2,11

A 200V, a função de trabalho apresenta o maior desvio relativamente às restantes. Esta curva foi medida um dia antes de todas as outras e em condições ligeiramente diferentes. O tempo de aquisição foi de 15 minutos num intervalo de tensão de aquecimento entre 3,5V e 6,5V. As restantes curvas foram adquiridas durante o mesmo intervalo de tempo mas o intervalo de tensão de aquecimento foi de 3,5V a 6,5V. Portanto, a curva a 200V poderá ter uma correspondência entre potência de aquecimento e a temperatura menos correta por ter tido menos tempo estabilizar. Por outro lado, por ter sido a primeira curva a ser adquirida, a contaminação na superfície poderá ser maior.

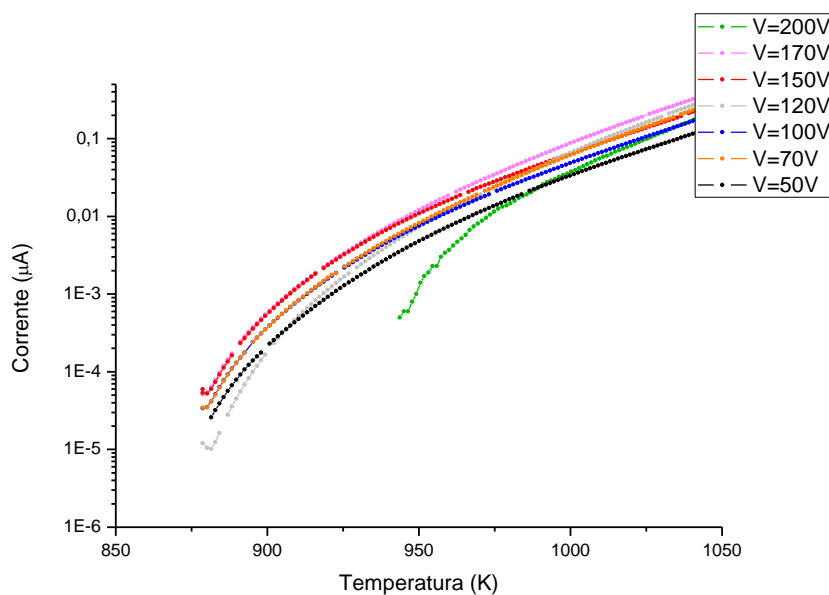


Figura 6.26: : Corrente em função da temperatura, detalhe para temperaturas baixas, evidenciado que a curva a 200V comporta-se de forma diferente pois a sua aquisição foi mais rápida (aumento da tensão de aquecimento por segundo)

A Figura 6.26 mostra em detalhe a corrente para temperaturas baixas. A curva a 200V está desviada das restantes curvas, mostrando que a relação potência/temperatura não corresponde da mesma forma.

Relativamente ao diferente declive do logaritmo da pressão em função do inverso da temperatura, observado em todos os casos estudados, propõem-se as seguintes razões:

1) O sódio é uma espécie eletropositiva. No emissor, o sódio difunde-se até chegar à superfície. Assim, há uma adsorção de sódio na superfície do emissor, vinda do seu interior. A adsorção de espécies positivas

diminui a emissão iónica e assim, para baixas temperaturas, o sódio difunde-se do interior para a superfície do emissor a uma taxa maior do que o sódio é dessorvido da superfície para o exterior, até ser atingido o equilíbrio.

2) A equação de Saha-Langmuir é aplicável quando o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico. A Figura 6.26 sugere que este equilíbrio é bastante sensível ao intervalo de tempo com que se adquirem os dados, ou seja, é necessário um intervalo de tempo considerável para que o sistema entre em equilíbrio térmico. No início da aquisição dos dados, a baixa temperatura, é mais provável que o equilíbrio não tenha sido atingido.

3) A equação de Saha-Langmuir, na sua forma aproximada da equação 6.26, prevê que a linearidade será apenas aplicável no intervalo de altas temperaturas, o que se verifica (22). No intervalo de baixas temperaturas, a equação a aplicar seria:

$$I \propto \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (6.43)$$

Para baixas temperaturas, a superfície poderá estar contaminada com impurezas tal que a função de trabalho não verifique a relação:

$$\Psi(\text{eV}) > W + 0,3 \quad (6.44)$$

A superfície porosa do emissor, é muito heterogénea, pelo que a função de trabalho média pode variar muito, verificando-se $\Psi < W$. O aumento de temperatura diminui as áreas com impurezas, diminuindo a heterogeneidade de funções de trabalho da superfície emissora e o peso da contribuição onde $\Psi < W$

A média das funções de trabalho é (excluindo o valor 1,58eV, V=200V) é:

$$W_m = 2,09 \text{ eV} \quad (6.45)$$

Para que a aproximação utilizada na equação 6.23 seja válida, deverá verificar-se que:

$$I > 2,09 + 0,3 \text{ eV} \Leftrightarrow I > 2,12 \text{ eV} \quad (6.46)$$

O potencial de ionização do sódio é de 5,139eV, satisfazendo assim a condição. A equação de Saha-Langmuir, que permite o cálculo da função de trabalho, aplica-se neste sistema para temperaturas superiores a 800K (530°C).

6.4.1.4 Curva de subida e descida de temperatura

Temperaturas elevadas na superfície do emissor contribuem para que estejam presentes menos impurezas. De acordo com a referência (26), o intervalo de temperatura baixas são mais favoráveis para a deteção de TCA pois foi registado um aumento de mil vezes da corrente iónica com impurezas do flúor relativamente à corrente limpa vezes para a temperatura a 780°C e de apenas três vezes a 1100°C). Para estudar o efeito da temperatura, foi realizado o aquecimento da superfície do emissor e de seguida o arrefecimento, à mesma velocidade. A corrente iónica foi registada para cada ponto de temperatura. A corrente iónica deverá ser maior no aquecimento já que a superfície deverá estar maioritariamente contaminada com oxigénio. Ao longo do processo de aquecimento, o oxigénio é dessorvido. Na curva de descida de temperatura, a corrente iónica deverá ser menor para os mesmos pontos de subida de temperatura da subida. A curva de subida e descida da temperatura, para o potencial de extração de 200V está na Figura 6.27:

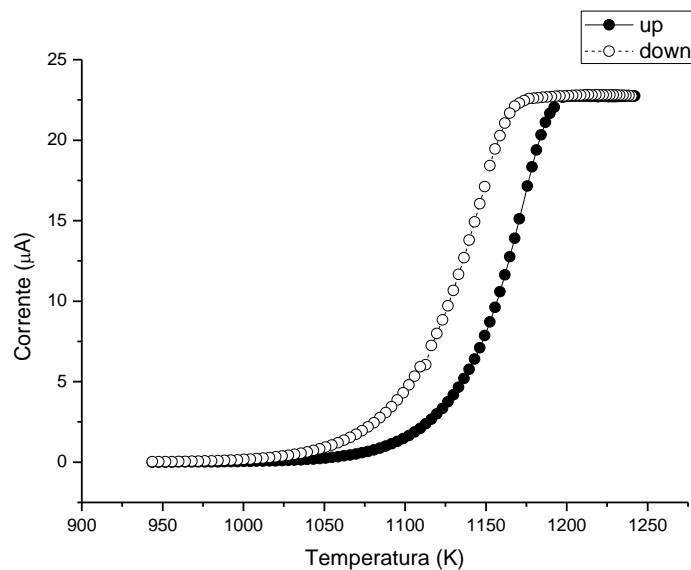


Figura 6.27: Curva de histerese com um potencial de extração de 200V. Os pontos a cheio representam a curva com aumento de temperatura e os pontos brancos a diminuição de temperatura

Observa-se que ocorre o inverso do esperado. Este resultado pode-se dever ao efeito de histerese da temperatura, isto é, a temperatura poderá estar mais alta na descida do que na correspondente potência de aquecimento na subida.

As funções de trabalho na subida e na descida foram calculadas pelo mesmo processo usado anteriormente e os resultados encontram-se na tabela 6.4:

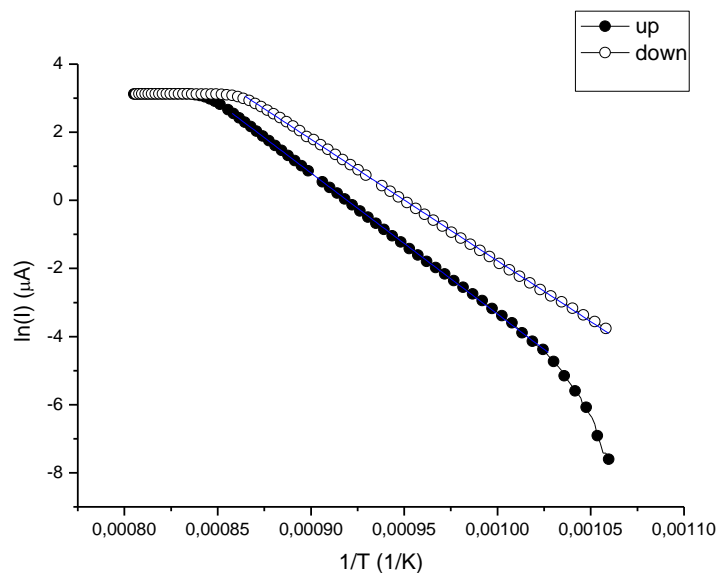


Figura 6.28: Logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura da curva de histerese.

Tabela 6.4: Função de trabalho para potencial de extração de 200V da subida e da descida

Função de trabalho (eV)	
Subida de temperatura	1,58
Descida de temperatura	2,06

Estes resultados sugerem que o emissor estaria inicialmente contaminado com uma espécie que causa a diminuição da ionização. O aquecimento limpou a superfície e a função de trabalho na descida aproxima-se assim do valor médio. A Figura 6.28 mostra que o logaritmo da corrente com o inverso da temperatura mantém-se linear para um intervalo de temperatura maior (de facto, em todo o intervalo) na descida do que na subida. Esta ilustração suporta a ideia que a presença de impurezas contribui para a formação de zonas com funções de trabalho locais diferentes que à medida que são limpas da superfície, essa contribuição diminui. Da referência (21), para temperaturas inferiores a 1700K, a presença de impureza (césio, rubídio e potássio) no sódio distorcem a linearidade de $\ln(I)$ em função de $1/T$.

6.4.2 Emissão com admissão de gás

A amostra de gás utilizada foi clorofórmio não diluído. O potencial de extração foi mantido a 200V em todos os ensaios. Foram ensaiadas várias tensões de aquecimento, tendo-se verificado que para temperaturas altas, a subida de corrente não é tão grande relativamente a temperaturas mais baixas, tal como descrito na referêncica (26). Quando se atinge a saturação, não se observa aumento de corrente com a admissão de gás. No entanto, abaixo de um determinado valor de temperatura, observa-se o decréscimo de corrente. A pressão com que o gás foi admitido na câmara foi de difícil controlo. Foram ensaiadas duas pressões, de 2×10^{-2} mbar e 1×10^{-3} mbar. A pressão base na câmara foimantida na ordem de 1×10^{-6} mbar.

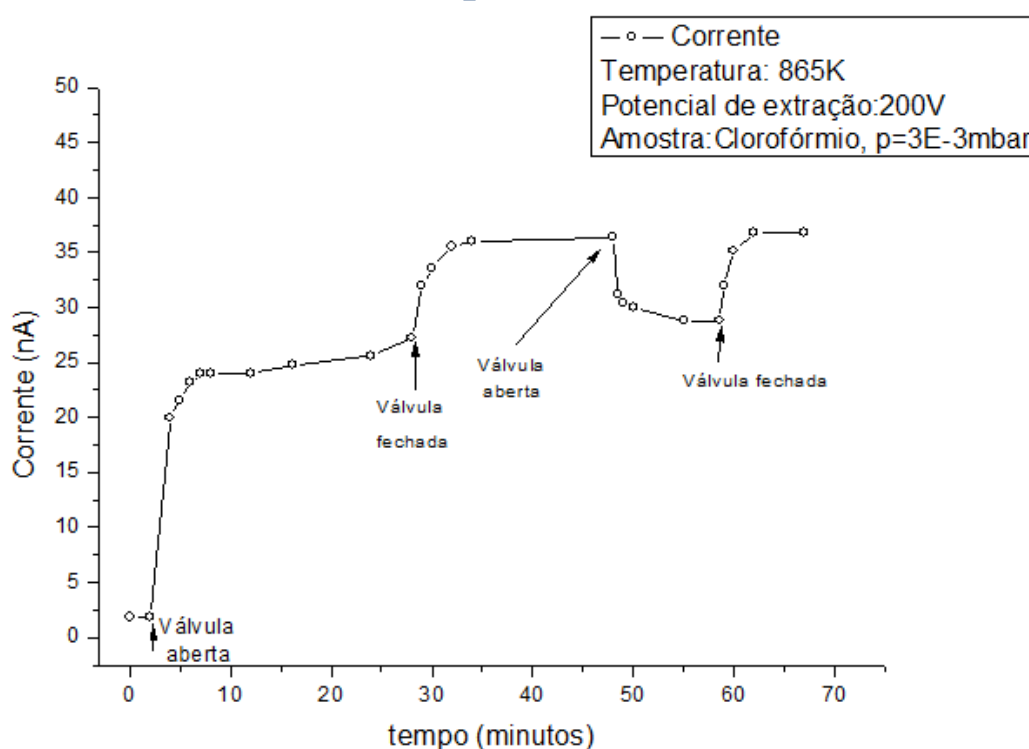


Figura 6.29: Evolução da corrente no tempo com a admissão de clorofórmio puro a cerca de 1×10^{-3} mbar a 3×10^{-3} mbar

A Figura 6.29 mostra a corrente iónica para a temperatura de 865K e o potencial de extração de 200V. O clorofórmio foi admitido na câmara a uma pressão de cerca de 3×10^{-3} mbar.

Em todos os ensaios realizados segundo este procedimento, verificou-se o mesmo tipo de comportamento:

- 1 – Quando o gás entraou na câmara, observaou-se um aumento de corrente que estabilizaou após alguns minutos;
- 2 – Quando a válvula foi fechada, a corrente aumentaou e estabilizaou;
- 3 – Quando a válvula foi aberta novamente, observou-se um decréscimo de corrente;
- 4 – A válvula foi fechada e a corrente subiu novamente.

O efeito do gás na corrente mostrou-se permanente, ou seja, a corrente não recupera o seu valor inicial quando o gás é bombeado da câmara. Para realizar um novo ensaio, é necessário aquecer o emissor para que as partículas adsorvidas evaporem da superfície. Este resultado está de acordo com a referência (26). A temperatura a que o emissor foi limpo entre ensaios foi de cerca de 1280K (correspondente a uma tensão de aquecimento de 7V).

O ciclo observado pode ser explicado pelos seguintes processos:

- 1 – A corrente aumentou com a admissão do gás clorado, tal como esperado e relatado na referência (26);
- 2 – Quando a válvula foi fechada, o aumento de corrente está relacionado com um aumento de temperatura. O gás é bombeado da câmara e a pressão desce, havendo menos partículas a absorver calor. Por outro lado, quando o gás está dentro da câmara, há mais colisões entre partículas do gás e iões de sódio. A estabilização da corrente indica que a superfície não consegue adsorver mais partículas.
- 3 – A nova admissão de gás com a superfície saturada provocou um decréscimo de temperatura no emissor. Os choques das partículas que não são adsorvidas contra a superfície diminuem a sua temperatura, observando-se a consequente queda de corrente iónica.

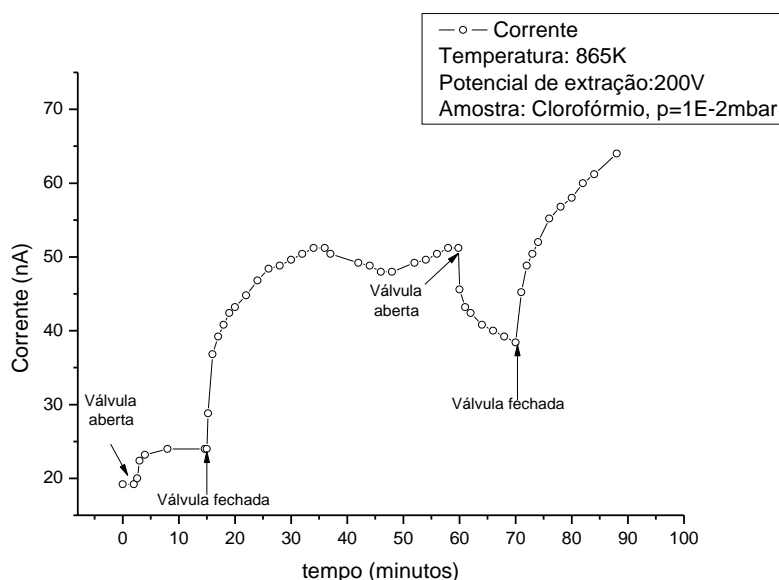


Figura 6.30: : Evolução da corrente no tempo com a admissão de clorofórmio puro a cerca de $1 \times 10^{-2}\text{mbar}$

A Figura 6.30 mostra a corrente com admissão de clorofórmio nas mesmas condições que a Figura 6.30 mas a pressão do gás é de $1 \times 10^{-2}\text{mbar}$. O decréscimo de corrente após a segunda vez em que se abriu a válvula foi acompanhado de um decréscimo da temperatura: a tensão de aquecimento foi inicialmente de 2,98V que diminui para 2,95V o que corresponde às temperaturas de 865K e 861K, respetivamente. Este

decréscimo de tensão suporta a hipótese do decréscimo de temperatura da superfície do emissor é provocada pelas partículas de gás que chocam a superfície. Se os choques das partículas com a superfície fazem com que a temperatura desça quando a saturação é atingida, então pressões mais altas deverão ter um efeito maior no decréscimo da temperatura.

4 – Por fim, quando a válvula é novamente fechada, a corrente volta a subir. Comparando a Figura 6.29 e a **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** Figura 6.30, com a pressão de 1×10^{-3} mbar a corrente recupera para o valor que tinha antes da válvula ser aberta pela segunda vez. Para a pressão de 1×10^{-2} mbar, a corrente ultrapassa esse valor no intervalo de tempo do ensaio, não se verifica uma estabilização.

A Figura 6.31 mostra a corrente iônica com entrada de gás para uma tensão de aquecimento de 2,56V (842K):

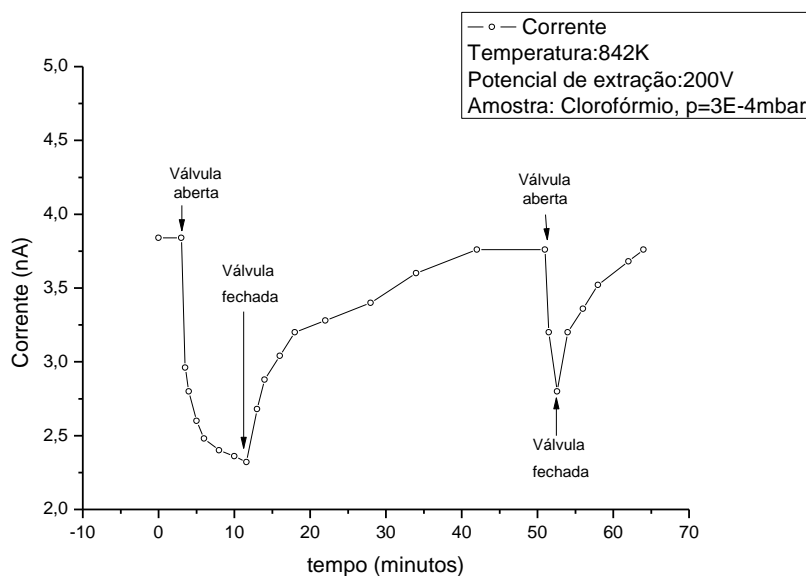


Figura 6.31: : Evolução da corrente no tempo com a admissão de clorofórmio puro a cerca de 1×10^{-4} mbar

Para a temperatura de 842K, não se verifica a subida de corrente com a entrada de clorofórmio. Neste caso, apenas o arrefecimento da superfície deverá ter efeito, não havendo adsorção do cloro na superfície. Se a adsorção do cloro ocorre com a dissociação da molécula, a temperatura poderá não ser suficiente para que a molécula de clorofórmio dissocie. Quando a válvula é fechada, a corrente recupera para o valor inicial, após cerca de 30 minutos. Quando a válvula é novamente aberta, a corrente volta a descer.

A Tabela 6.4 mostra o aumento de corrente relativamente à corrente inicial limpa com válvula aberta e depois de fechada, para a temperatura de 865K e para as pressões de 1×10^{-2} mbar e 3×10^{-3} mbar.

Tabela 6.4: Aumento da corrente iónica com a introdução de clorofórmio não diluído, a 865K

$I_{gás}/I_{limpa}$		
Pressão (mbar)	Válvula aberta	Válvula fechada
1×10^{-2}	1,3	2,7
3×10^{-3}	15	20,3

O ar introduzido na câmara altera a corrente iónica, diminuindo-a. Foram também feitos inicialmente ensaios com diclorometano diluído em azoto, numa concentração de 10%. Os resultados obtidos são, no entanto, inconclusivos. A Figura 6.32 mostra a corrente com a introdução de 10% de diclorometano em azoto com potencial de extração de 400V, potencial de aquecimento de 2,5V e a pressão do gás na ordem de 1×10^{-1} mbar. Observa-se uma repentina subida da corrente iónica. O grande aumento de corrente, tendo em conta as condições de pressão experimentais, deve-se a uma descarga de plasma.

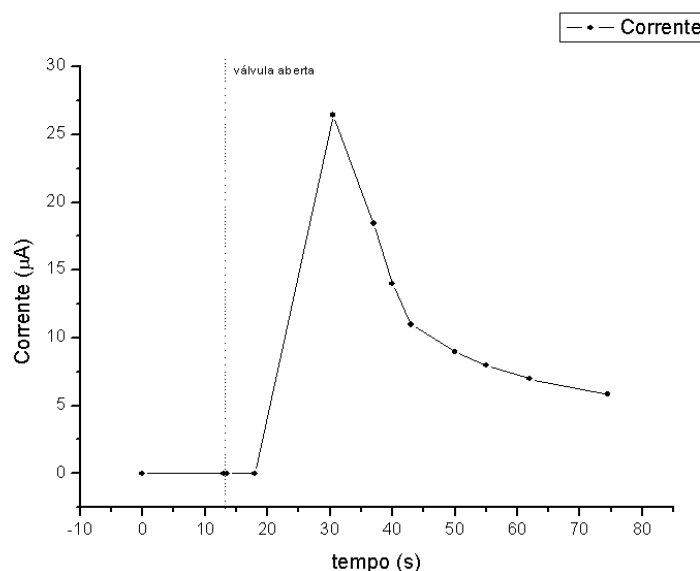


Figura 6.32: Evolução da corrente com a introdução de 10% de diclorometano em azoto para uma pressão superior a 1×10^{-2} mbar.

Como é composto por flúor deveria estimular a corrente iónica. No entanto, observou-se que a corrente diminui na presença deste gás. Este caso não foi estudado mais detalhadamente, pelo que as condições experimentais do ensaio poderão não ter sido ideais. A temperatura poderá ser insuficiente para quebrar a molécula e o átomo halogenado não adsorve na superfície.

É através da temperatura que se formam iões positivos na superfície do emissor, que são extraídos por um campo elétrico. A temperatura e a pressão são dois fatores que influenciam a adsorção do gás na superfície do emissor. As condições experimentais que permitiram a melhor deteção de clorofórmio foram temperatura de cerca de 800K e pressão de 10^{-3} mbar. À temperatura de 1200K o gás é removido da superfície do emissor e a pressões do gás superiores a 10^{-1} mbar, observa-se uma descarga. Os choques das moléculas de gás na superfície emissora provocam a diminuição da temperatura e conseqüente decréscimo da corrente. No entanto, quando o gás é bombeado, a temperatura e a corrente sobem. O efeito é permanente e a superfície volta ao estado inicial aumentando a temperatura acima dos 1200K.

O maior aumento de corrente registado foi vinte vezes (36,5nA/1,8nA) a 865K e 10^{-3} mbar. Embora tenha sido observado um aumento de vinte vezes da corrente iónica com a introdução de clorofórmio, este resultado não é satisfatório para se detetar TCA a concentrações da ordem dos ppb. O aumento de corren-

te obtido não é da mesma ordem do aumento de corrente em (26), que foi mil vezes para o flúor a 10^{-3} mbar e 783K. Embora a diferença de temperaturas nos dois estudos seja de 80, não foi observado nenhuma resposta para tensões de aquecimento mais baixas, o que pode estar relacionado com a energia de dissociação das moléculas. O regime e intensidade da de tensão de extração é a diferença mais evidente. Até que ponto a tensão alternada é importante não foi estudada neste trabalho.

É dito também em (26) que o oxigénio não afeta a função de trabalho da superfície emissora, mas observa-se um pequeno aumento da corrente. Os dados foram ajustados à equação de Richardson-Dushman, para emissão termiônica de eletrões (26), donde se conclui que o oxigénio altera a constante de emissividade universal, A . Embora a equação de Saha-Langmuir e Richardson-Dushman tenham como fator dominante o termo exponencial, a equação de Richardson-Dushman é incorretamente aplicada para descrever a emissão positiva. A constante A não faz parte da equação de Saha-Langmuir, pelo que a alteração que o oxigénio produz nesta constante não tem significado físico.

Tabela 6.5: Variação da função de trabalho (ou da variação da diferença entre função de trabalho e potencial de ionização) com a introdução dos vários gases (26).

Gás	A/A_0	$\Delta\phi_0(eV)$
F_2	$5,6 \times 10^{-8}$	2,35
Fréon CCl_2F	$8,4 \times 10^{-6}$	1,61
Cl_2	4×10^{-5}	1.25
O_2	10	

Por fim, para melhor compreender os aspetos físicos da adsorção das moléculas eletronegativas poderia-se obter curvas isotérmicas e ajustá-las à isotérmica de Langmuir. Quando a corrente iónica estabilizasse com a pressão do gás, a cobertura seria 1 para a temperatura do sistema. Os restantes valores seriam obtidos admitindo que a cobertura varia linearmente com a corrente iónica. De acordo com o valor de p da equação 6.31, seria possível retirar informação de como a molécula é adsorvida, se a adsorção é dissociativa ou não. O controlo da temperatura do gás foi no entanto difícil de conseguir, pelo que não foi possível obter pontos necessários.

Capítulo 7- Conclusão

A pressão de vapor do 2,4,6-TCA foi medida para duas temperaturas diferentes. A determinação experimental da pressão de vapor tem um procedimento simples, tal como o tratamento matemático aplicado para a determinação do ponto triplo. Como não há valores de referência disponíveis na literatura, não é possível estimar a precisão do processo. A pressão de vapor à temperatura ambiente (entre 18°C e 25°C) permite produzir diluições gasosas de 2,4,6-TCA com uma determinada concentração pretendida.

Os resultados experimentais da emissão iônica estão de acordo com a lei de Child-Langmuir. Através do declive da reta de ajuste, foi possível determinar de forma simples o ião emitido através da sua massa. Sem informação a cerca do ião, não teria sido possível calcular a função de trabalho da superfície emissora já que é necessário conhecer a energia de ionização. Não foi possível realizar o mesmo estudo para a função de trabalho para a superfície contaminada. A introdução de gases halogenados na superfície do emissor aumentou a corrente iônica. Procuraram-se as condições ideais de temperatura e pressão onde se verificasse o maior aumento de corrente de temperatura com a introdução do gás halogenado. Foi com a temperatura baixa e pressão elevada que se conseguiu os melhores resultados, isto é 865K e 10^{-3} mbar. Para uma concentração 100% de clorofórmio, o maior aumento registado foi de vinte vezes. Considerando uma concentração de 1ppb de 2,4,6-TCA o método utilizado para a deteção de gases halogenados não produz resultados que permitam a sua deteção.

Embora não tenha sido possível contribuir com um novo método de deteção do 2,4,6-TCA, este trabalho mostrou ser um interessante exercício sobre a emissão iônica de superfícies e das suas leis e sobre a determinação da pressão de vapor de uma substância e a construção do seu diagrama de fases.

Capítulo 8- Bibliografia

1. **S. Insa, E. Anticó, V. Ferreira.** Highy selective solid-phase extraction and large volume injection for the robust gas chromatography-mass spectrometric analysis of TCA and TBA in wines. *Journal of Chromatography A*. 2005 йил, Vol. 1089, pp. 235-242.
2. **P. Carlos, G. Luís.** Problema do odor a mofo nas rolhas de cortiça e processos para a sua redução/eliminação. 2006 йил, Vol. 14(1), pp. 101-111.
3. **Flemini, Riccardo.** *Hyphenated thecniques in grape and wine chemistry*. s.l. : Wiley , 2008.
4. **Atanasova V., Fulcrand H., Cheynier V.** Effect of oxigexygenation on polyphenol chages. *Analytica Chimica acta*. 2002 йил, Vol. 458, pp. 15-28.
5. **J. Wirth, C. Morel-Salmi, Souquet J.M.** The impact of oxigen exposure before and afterbottling of polyphenolic composition in red wines. *Food Chemistry*. 2010 йил, Vol. 123, pp. 1007-116.
6. *Inibiotec*. [Online]
7. **Buser, Hans-Rudolf, Zainer, Carla and Tanner, Hans.** Identification of 2,4,6-TCA as a potent compound causing cork taint in wine. *J. Agric. Food Chem.* 1082 йил, Vol. 359, pp. 359-362.
8. **Koplan, Jefferey P.** *Toxilogical profile of chlorophenols*. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. 1999.
9. **Teixeira, Margarida I.V., Romão, M. Victória San and Bronze, M. Rosário.** 2,4,6-Thricloroanisol: A consumer painel evaluation. *Ciência Téc. Vitiv.* 2016 йил, Vol. 21(2), pp. 53-65.
10. **Vlachos, P., Kampioti, A. and Kornaros, M.** Matrix effect during the application of a rapid method using HS-SPME followed by CG-MS for the analysis of 2,4,6-TCA in wine and cork soaks. *Food Chemistry*. 2006 йил, Vol. 105, pp. 681-690.
11. **Evans, Thomas J., Butzke, Christian E. and Ebeler, Susan E.** Analysis of 2,4,6-trichloroanisole in wines using solid-phase microextration coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *Jornal of chromatography A*. 1997 йил, Vol. 798, pp. 293-298.
12. **Riu, M., Mestres, M. and Bustos, O.** Comparative study of two chromatographic methods for quantifing 2,4,6-TCA in wines. *Journal of Chromatography A*. 206 йил, Vol. 1138, pp. 18-25.
13. **Márquez-Sillero, Isabel, Aguilera-Herrador, Eva and Soledad, Cárdenas.** Determination of 2,4,6-TCA in water and wine samples by ionic liquid-base single drop microextration and ion mobility spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 702, 2011 йил, pp. 199-204.
14. **Munday, E.B.** *Chlorofluorocarbon leak detection technology*. U.S. Department of Energy. 1990.
15. Equilibria between solid, liquids and gases.
16. **Bishop.** Chapter 14: Condensation, evaporations and dynamic equilibrium.
17. *Chemspider*. [Online] chemsiper.com.
18. **Langmuir, Irving and Kindom, K. H.** *Thermionic effect caused bay vapors os alkali metals*. 1924. pp. 61-79.

19. **Thomas, Kolling, Andreas, Schlemmer and Pietzonka, Clemens.** Field effect on alkali ion emitters: transition to Langmuir-Child to Schottky regime. *Journal of applied physics*. 2010 йил, Vol. 107.
20. **Belinov, M.S.** The Child-Langmuir law and analytical theory of collisionless to collision-dominated sheaths. *Plasma sources Science and Technology*. 2009 йил, Vol. 18, pp. 1-14.
21. **Zandberg, É. Ya. and Ionov, N. I.** Surface ionization. *Soviet Physics Uspekhi*. 2, 1959 йил, Vol. 57, pp. 81-623.
22. **Kawano, Hiroyuki.** Effective work function for ionic and electronic emissions from mono- and polycrystalline surfaces. *Progress in surface science*. 2008 йил, Vol. 83, pp. 1-165.
23. **Farlex.** Surface ionization. *The free dictionary*. [Online] <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Surface+Ionization>.
24. **themeanings.com.** <http://themeanings.com/p/tannin>. [Online]
25. **Hiemans, Paul C. and Rajagopalan, Raj.** *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and expanded*. 3^a.
26. **Mathossian, J. and Seidl, M.** Enhanced emission of positive ions from a zeolite. *Journal of Applied Physics*. 1982 йил, Vol. 53, pp. 6375-6382.
27. **Melvin, Michael Edward.** *Design and evaluation of a in source for satellite charge control*. Naval Postgraduate School. Monterey, California : s.n., 1992. Tese.
28. **Mauseth, James D.** <http://www.sbs.utexas.edu/mauseth/weblab/webchap3par/3.6-5.htm>. *Plant Anatomy Laboratory*. [Online]
29. **Ugiliano, Maurizio, Dieval, Jean-Baptiste and Vidal, Stéphane.** http://www.acenologia.com/cienciaytecnologia/gestion_de_oxigeno_cienc0812_eng.htm. *Acenología*. [Online]
30. **Trichoderma.** *Go Pets America*. [Online] Go Pets America, Inc. , 2013 йил. <http://www.gopetsamerica.com/bio/fungi/trichoderma.aspx>.
31. **Hotza, Dachamir.** Tape Casting.
32. **Flanagan, Michael Thomas.** <http://www.ee.ucl.ac.uk/~mflanaga/java/GouyChapmanStern.html>. *Michael Thomas Flanagan's Java Scientific Library*. [Online] Julho 7, 2008.